Über Alkali- und Erdalkaligallate

GUNTHER GOTSMANN

Über Alkali- und Erdalkaligallate

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften

der Technischen Hochschule Karlsruhe

genehmigte

D I S S E R T A T I O N

von

Dipl.-Chem. Günther Gotsmann

aus Eichenau/Oberschlesien

Tag der mündlichen Prüfung: 27.7.1962

Hauptreferent: Professor Dr. R. Scholder

Korreferent: Professor Dr. E. Fitzer

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe in der Zeit von Oktober 1959 bis Dezember 1961 durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Professor Dr.R. Scholder danke ich herzlich für die Stellung des Themas und die vielfältige Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der Arbeit zuteil werden ließ.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Experimenteller Teil	5
I. Ausgangsverbindungen	5
II. Versuchsmethodik	7
III. Über Rubidium- und Caesiumgallate	9
1. Herstellung einer konzentrierten Rubidiumhydroxidlösung	9
2. Darstellung von hydratisiertem Monorubidiumgallat $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$	10
3. Thermogravimetrischer Hydratabbau von $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$	12
4. Röntgenographische Untersuchungen	13
5. Eigenschaften von $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$	14
6. Darstellung und Eigenschaften von Rubidium- und Caesiummetagallaten $RbGaO_2$ und $CsGaO_2$	16
IV. Über Kaliumgallate	18
1. Literaturübersicht	18
2. Darstellung und Eigenschaften von Kaliummetagallat, $KGaO_2$	18
3. Darstellung von hydratisiertem Monokaliumgallat, $KGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$	19
4. Thermogravimetrischer Hydratabbau von $KGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$	21
5. Röntgenographische Untersuchung	22
6. Eigenschaften und Ergebnisse	24
V. Über hydratisierte Natriumgallate	25
1. Literaturübersicht	25
2. Darstellung von hydratisiertem Mononatriumgallat nach der Vorschrift von B.N. IWANOW - EMIN	25

Seite

3. Eigenschaften von Mononatriumgallat 26
4. Darstellung von wasserhaltigem Pentanatriumgallat 28
5. Thermogravimetrischer Hydratabbau von $5\ Na_2O\ .\ Ga_2O_3\ .\ 16{,}7\ H_2O$ 30
6. Röntgenographische Untersuchung 31
7. Eigenschaften und Ergebnisse 33
8. Darstellung von Tetranatriumaluminat und Pentanatriumchromat(III) 34

VI. Das System $BaO - Ga_2O_3$ 36

1. Literaturübersicht 36
2. Darstellung von $BaO\ .\ Ga_2O_3$ 36
3. Versuche zur Darstellung basenreicher Bariumgallate 37
4. Röntgenographische Untersuchungen 40
5. Eigenschaften und Ergebnisse 42

VII. Das System $SrO - Ga_2O_3$ 44

1. Literaturübersicht 44
2. Darstellung von $SrO\ .\ Ga_2O_3$ 46
3. Versuche zur Darstellung basenreicher Strontiumgallate 46
4. Röntgenographische Untersuchungen 50
5. Eigenschaften 52
6. Ergebnisse der Untersuchungen im System $SrO - Ga_2O_3$ 52

VIII. Über einige Verbindungen mit K_2NiF_4-Struktur 54

1. Literaturübersicht 54
2. Darstellung und Eigenschaften der Verbindung $SrLaGaO_4$ 55
3. Darstellung weiterer Verbindungen des Typs $SrA^{III}Al(Ga)O_4$ mit K_2NiF_4-Struktur 57
4. Darstellung der Verbindung $Sr_2(Co^{II}_{0,5}\ W^{VI}_{0,5})O_4$ 62
5. Darstellung der Verbindung $Sr_2(Zn^{II}_{0,5}\ W^{VI}_{0,5})O_4$ 62

Seite

IX. Untersuchungen in den Systemen SrO(BaO,CaO)-La_2O_3-Ga_2O_3(Al_2O_3) 64

1. Problemstellung 64
2. Literaturübersicht 65
3. System BaO - La_2O_3 - Al_2O_3 (Ga_2O_3) 65
4. System SrO - La_2O_3 - Ga_2O_3 68

C. Analytischer Teil 74

D. Zusammenfassung 77

E. Literaturverzeichnis 81

A. Einleitung und Problemstellung.

Die Existenz eines noch unbekannten Aluminiumhomologen, des "Eka-Aluminiums" war schon 1871 von D.J. Mendelejeff vorausgesagt worden, als sich bei der Aufstellung des Periodensystems zwangsläufig noch unbesetzte Plätze ergaben. Das 1875 von Lecoq de Boisbaudran mittels des Spektroskops entdeckte Gallium erwies sich als mit diesem identisch. Nachfolgende Untersuchungen haben dann erwiesen, daß die Eigenschaften des Galliums weitgehend mit den schon von Mendelejeff für das "Eka-Aluminium" vorausgesagten übereinstimmten.

In seinen chemischen Eigenschaften ist das Gallium dem Aluminium sehr ähnlich; es kann dieses in vielen salzartigen Verbindungen wegen des geringen Unterschieds der Ionenradien (nach Goldschmidt: Al^{3+} = 0,57 Å, Ga^{3+} = 0,62 Å) isomorph vertreten. Unterschiede in den Eigenschaften und im chemischen Verhalten sind im Atombau begründet. Die Elektronenkonfiguration in den Außenschalen von Ga, In und Tl stimmten zwar mit der von B und Al überein, doch folgt die s^2p^1 - Schale bei den ersteren nicht auf eine s^2p^6 - Schale ("Edelgasschale"), sondern auf ein d^{10} - Niveau.

Als amphoteres Oxid reagiert Ga_2O_3 sehr leicht mit den starken Basen der Alkalien und Erdalkalien unter Bildung von Oxo- und Hydroxogallaten.

R. SCHOLDER und C. KELLER[1] haben 1959 die Systeme Li_2O-Ga_2O_3 und Na_2O - Ga_2O_3 untersucht und die Existenz der folgenden Verbindungen bewiesen: $Li\ GaO_2$, $Li_5\ GaO_4$ sowie $Na\ GaO_2$, $Na_3\ GaO_3$ und $Na_5\ GaO_4$.

Schon 1953 haben Th. MOELLER und G.L. KING[2] durch Festkörperreaktion von $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ bzw. $Ba(NO_3)_2$ mit Ga_2O_3 bei 850 °C die Verbindungen $Sr(GaO_2)_2$ und $Ba(GaO_2)_2$ dargestellt.

Das dem $Ba(AlO_2)_2$ isotype $Ba(GaO_2)_2$ wurde 1953 auch von R. HOPPE und B. SCHEPERS[3] durch längeres Glühen von Mischungen aus $BaCO_3$ und Ga_2O_3 erhalten und hexagonal indiziert (a = 5,37 Å, c = 8,68 Å, z = 2).

Von A. RUGGIERO und R. FERRO[4] wurden 1955 auch die Verbindungen La GaO_3, Ce GaO_3, Nd GaO_3 und Pr GaO_3 beschrie Diese Verbindungen kristallisieren alle kubisch und besi wie die entsprechenden Orthoaluminate Perowskitstruktur.

1957 berichteten H. HAHN und U. THEUME[5] über die Darste lung von Li Ga_5O_8. Diese Verbindung kristallisiert wie d bereits bekannten analogen Aluminium- und Eisenverbindun in dem inversen Spinelltyp mit Gallium in den Tetraeder- und Li in den Oktaederlücken.

R. SCHOLDER und M. MANSMANN[6] haben weiterhin die Existe folgender Verbindungen sichergestellt: Na_2O . 6 Ga_2O_3, K_2O . 6 Ga_2O_3, Rb_2O . 6 Ga_2O_3 und Cs_2O . 6 Ga_2O_3. Samtli Verbindungen vom Typ A_2O . 6 Ga_2O_3 (A = Alkalimetall) ge hören wie die analogen Verbindungen von Aluminium und Ei dem gleichen hexagonalen Gittertyp an, der in der litera als β-Tonerdetyp bezeichnet wird. Diesem Typus wurde bi her fälschlicherweise die Formel A_2O . 11 M_2O_3 (A = Alk metall, M = Al, Ga, Fe) zugeschrieben. So berichten auch .N. FOSTER und H.C. STUNIF[7] 1951 über die Darstellung zweier Verbindungen dieses Typs beim Gallium, deren Form sie mit Na_2O . 11 Ga_2O_3 und K_2O . 11 Ga_2O_3 angaben. Tat lich besitzen diese Verbindungen des β-Tonerdetyps, wi R. SCHOLDER und M. MANSMANN eindeutig zeigen konnten, s die Formel A_2O . 6 M_2O_3.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden alle hier besc teten Reaktionsprodukte von stark basischen Alkali-, Er Alkali- oder Seltenerdoxiden unter der Bezeichnung Ox zusammengefaßt, dessen ungeachtet, ob darin als Anionenkomplexe mit Sauerstoffionen als Liganden vorlie oder diese mehr den Charakter doppeloxidischer Verbindu besitzen.

Eine genaue Zuordnung der Sauerstoffionen im Kristallgitter von Verbindungen der allgemeinen Formel $A_xB_yO_z$ (A = Alkali- bzw. Erdalkalimetall, B = Metall) kann nur nach einer differenzierten Strukturbestimmung erfolgen. Es gilt jedoch ganz allgemein, daß sich Oxosalze mit diskreten Metallatanionen umso eher ausbilden werden, je mehr sich die Kationen A und B in Größe und Ladung voneinander unterscheiden. Bei zunehmender Angleichung von Größe und Ladung dieser Kationen findet ein allmählicher Übergang von der salzartigen Verbindung zu einem Verbindungstyp statt, der als Doppeloxid bezeichnet wird.

In den letzten Jahren haben R. SCHOLDER und Mitarbeiter zahlreiche Untersuchungen über Festkörperreaktionen von Alkali- und Erdalkalioxiden mit Oxiden anderer Metalle insbesondere von Schwermetallen durchgeführt; hierbei konnten zahlreiche Verbindungen dargestellt werden. Von ganz besonderem Interesse war die Darstellung von bemerkenswert stabilen Alkali- bzw. Erdalkalioxometallaten von Schwermetallen mit für diese ungewöhnlichen und sonst sehr unbeständigen Oxidationsstufen. Als Beispiele seien hier nur die Verbindungen Ba_2CrO_4, Sr_2FeO_4 und Na_3MnO_4 [8] angeführt. Darüberhinaus konnte auch gezeigt werden, daß das "weniger basische" Metalloxid in der Lage ist mit demselben stark basischen Alkali- bzw. Erdalkalioxid in vielen Fällen mehrere definierte Verbindungen zu bilden; es konnten z.B. in dem System $BaO - Re_2O_7$ die Verbindungen $Ba(ReO_4)_2$, $Ba_3(ReO_5)_2$ und $Ba_5(ReO_6)_2$ als definierte Verbindungen eindeutig nachgewiesen werden.

In der vorliegenden Arbeit sollten unter anderem Untersuchungen über Verbindungsbildungen durch Festkörperreaktionen in den Systemen $BaO - Ga_2O_3$ und $SrO - Ga_2O_3$ durchgeführt werden.

Außer den durch Festkörperreaktion von Ga_2O_3 mit Alkali- bzw. Erdalkalioxiden bei höheren Temperaturen gebildeten Oxogallaten, bei denen Ga^{3+} als Zentralatom eines komplexen Anions von O^{2-}-Ionen als Liganden umgeben ist, werden in der Literatur auch kristallisierte wasserhaltige Gallate beschrieben, die aus stark wäßrig-alkalischen Lösungen dargestellt

wurden.

B.N. IWANOW-EMIN und J.I. RABOWIK[10] berichteten 1944 in der "Zeitschrift für Allgemeine Chemie" (U.d.S.S.R.) über die Darstellung und Eigenschaften wasserhaltiger Alkali- und Erdalkaligallate; diese wurden ohne Ausnahme als Hydroxokomplexe formuliert, bei denen das Ga^{3+} als Zentralatom eines komplexen Anions nicht von O^{2-}-sondern von OH^--Ionen als Liganden umgeben ist. Demnach sollen durch Reaktion von Galliumhydroxid mit den Alkalihydroxiden Komplexverbindungen des Typs $Me^+[Ga(OH)_4]$ (Me^+ = Li, Na, K) mit der Koordinationszahl 4, mit Erdalkalihydroxiden des Typs $Me^{2+}{}_3[Ga(OH)_6]$ (Me^{2+} = Ca, Sr) mit der Koordinationszahl 6 entstehen.

Mit der Bildung von Alkalitetrahydroxogallaten würde sich das Galliumhydroxid deutlich vom Verhalten des Aluminiumhydroxids unterscheiden; im System $Me_2O - Al_2O_3 - H_2O$ (Me = Alkalimetall) konnten bisher nur Alkalioxohydroxoverbindungen, mit einem zur Formulierung als Hydroxosalz nicht ausreichenden Wassergehalt nachgewiesen werden.

Als Beweis für die Konstitution der kristallinen Verbindung als Hydroxogallate wurden lediglich die Analyse sowie die Art der Wasserabgabe bei höheren Temperaturen angeführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war nun weiterhin zu untersuchen, ob das Galliumhydroxid, das wegen seines verhältnismäßig großen Ionisationspotentials von 30,6 V beim Ga^{3+} im Vergleich zu dem beim Al^{3+} von 28,3 V stärker sauer ist, noch weitere Verbindungen mit Alkalihydroxiden bildet.

Die Existenz eines Gallations $[Ga(OH)_4]^-$ bzw. $[Ga(OH)_4] \cdot aq^-$ in Gallatlösungen im gesamten alkalischen Gebiet wird nach neueren Untersuchungen von G. JANDER und W. JUNGHAHN[11] auf Grund von konduktometrischen und solvatoskopischen Untersuchungen sowie auf Grund von Diffusionsmessungen übereinstimmend bewiesen. Durch die Ergebnisse dieser Versuche wird die Formel $[Ga_2(OH)_8]^{--}$ für das Gallation in Lösung widerlegt, die schon 1934 von H. BRINTZINGER und J. JALLACH[12] auf Grund von Dialyseversuchen aufgestellt wurde.

B. Experimenteller Teil.

I. Ausgangsverbindungen
α-Ga_2O_3 und Galliumoxidhydrat

Für die Darstellung der Verbindungen des Galliums wurde entweder frisch gefälltes Galliumoxidhydrat oder α-Ga_2O_3 [13] verwendet. Das Galliumoxidhydrat diente vorzugsweise für Herstellung der hydratisierten Alkaligallate; es wurde aus einer Galliumchlorid- bzw. -nitratlösung durch Zugabe von Ammoniak oder aus einer Gallatlösung durch Einleiten von CO_2 unter Verwendung von Methylorange als Indikator ausgefällt. Bei Festkörperreaktionen wurde fast immer α-Ga_2O_3 (Sc_2O_3-Struktur) wegen seiner großen Reaktivität verwendet. Diese Modifikation des Galliumoxids wurde durch 2-tägiges Erhitzen von $Ga(NO_3)_3$ bei 250 bis 300 °C erhalten.

Die Ausgangssubstanzen für α-Ga_2O_3 waren:

Ga-Metall 99,99 %ig (Vereinigte Aluminiumwerke)
Ga-Metall 99,99 %ig (C. Roth, Karlsruhe)
Ga_2O_3 (Fluka A.G.)

Zwei von der Firma Fluka A.G. mit 99,99 % Ga_2O_3 deklarierte Substanzproben waren nach eigenen Untersuchungen wasserhaltig mit mittleren Analysenwerten von 38,88 % Ga_2O_3 und 42,76 % Ga_2O_3

Natriumhydroxidlösungen wurden wie folgt bereitet: 620 g NaOH, reinst (Merck) wurden in einem Silberrundkolben mit 600 ml Wasser vereinigt und durch Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung noch etwa eine Woche in einer verschlossenen Glasflasche stehen gelassen. Anschließend wurde die Lösung von geringen Mengen des in diesem Zeitraum abgeschiedenen Nieder-

schlags, der praktisch das ganze unlösliche Na_2CO_3 enthielt, durch Filtration durch eine G4-Glasfritte getrennt. Die Konzentration an NaOH wurde durch Titrieren von wenigen eingewogenen Tropfen der Lauge mit 0,1n HCl ermittelt; sie betrug stets etwa 50 %. Verdünntere Natriumhydroxidlösungen wurden durch Verdünnen mit Wasser, konzentriertere durch Abdestillieren von Wasser aus der erhaltenen Lauge hergestellt.

Kaliumhydroxidlösungen

wurden durch Auflösen entsprechender Mengen KOH, reinst (Merck) in Wasser bereitet. Da geringe Mengen an K_2CO_3, die stets als Verunreinigung in KOH enthalten in 50%iger Kaliumhydroxidlösung löslich sind, konnte hierbei die Filtration unterbleiben.

BaO und SrO

Die Erdalkalioxide wurden durch 3-tägiges Erhitzen von $BaCO_3$ sowie $SrCO_3$ (beide p.a., Merck) im Hochvakuum bei laufender Pumpe auf 1200 °C erhalten.

Die Karbonate wurden vorher 24 Stunden im Tiegelofen an d Luft vorgeglüht.

Um bei der Darstellung von BaO die Bildung einer eutektischen Schmelze von BaO $BaCO_3$ zu umgehen, wurde das $BaCO_3$ im Hochvakuum zuerst 24 Stunden auf 900 °C erhitzt und erst anschließend wurde die Temperatur auf 1200 °C erhöht.

Acidimetrisch wurden bei diesen Produkten Oxidgehalte von BaO 99,32 % und SrO 99,50 % ermittelt.

La_2O_3

$La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ p.a. (Merck) wurde in einer Platinschale zunächst über dem Bunsenbrenner vorsichtig entwässert und dann im Tiegelofen 12 Stunden auf 950 °C erhitzt.

Weiterhin wurden verwendet:

Na_2CO_3,	p.a. (Chem. Fabr. E. Merck, Darmstadt)
K_2CO_3,	p.a. (" " " " ")
Rb_2CO_3	98%ig
Cs_2CO_3	98%ig
$SrCO_3$,	p.a. (Chem. Fabr. E. Merck, Darmstadt)
$BaCO_3$,	p.a.
$Al(OH)_3$	99,9%ig (Vereinigte Aluminiumwerke)

II. Versuchsmethodik

Die Darstellung von Alkali- und Erdalkalioxogallaten erfolgte durch Festkörperreaktion aus Alkali- bzw. Erdalkali-oxiden oder Karbonaten und Ga_2O_3 bei Temperaturen von 500 bis 1400 °C. Als Heizofen diente ein horizontaler Niederspannungsofen mit Kanthalspiralen (Fa. Allino, Dusseldorf), in dessen Mitte die Substanzgemische in einem Sinterkorundschiffchen innerhalb eines Porzellanrohres erhitzt wurden. Die Ofentemperatur wurde mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle sich nahe am Reaktionsgefäß befand.

Die Ausgangsstoffe wurden in einer Achatreibschale oder Achatkugelmühle feinst zerrieben und intensiv gemischt. Bei luftempfindlichen Substanzen geschah das Mischen, Pulvern und Abfüllen in das Reaktionsgefäß in einem Stickstoffkasten, d.h. unter Ausschluß von CO_2 und H_2O.

Die basische Oxidkomponente wurde meist in geringem Überschuß verwendet, um Verluste an Alkalioxiden durch Verflüchtigung sowie durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial auszugleichen. Die Reaktion erfolgte in strömendem Gas und zwar in Stickstoff bzw. Sauerstoff, der durch Überleiten über Silikagel, Natronasbest und Phosphorpentoxid von Spuren von Feuchtigkeit und CO_2 befreit wurde.

Um eine quantitative Umsetzung zu erzielen, mußten die Reaktionsgemische oft mehrere Male zwischenzeitlich zerrieben und erneut zur Reaktion gebracht werden. Am Ende der thermischen Behandlung wurden die Präparate meist durch Entnahme aus dem heißen Ofen an der Luft oder in Quecksilber rasch abgekühlt.

Die Darstellung der wasserhaltigen Alkaligallate erfolgte stets aus Lösungen mit einem Gehalt an Alkalihydroxid von über 40 %. Wegen der Empfindlichkeit von Glas, besonders gegenüber heißen Laugen, bestanden alle Reaktionsgefäße, Rührer und Rohre, die mit solchen Lösungen in Berührung kamen, aus Feinsilber.

Um eine Verunreinigung der Alkalihydroxidlösungen und damit auch der Reaktionsprodukte durch CO_2 aus der Luft zu vermeiden, mußten sämtliche Operationen wie Rühren, Filtrieren, Trocknen usw. unter Ausschluß von CO_2 durchgeführt werden.

Die Identifizierung der in der angegebenen Weise auf thermischem Wege oder aus Lösung gewonnenen Reaktionsprodukte erfolgte durch röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen, durch Beurteilung der Farbe des Reaktionsproduktes sowie auf chemischem Wege, etwa durch Feststellung spezifischer chemischer Eigenschaften. Eine Voraussetzung für jede weitere Untersuchung war immer eine vollständige quantitative Analyse. Der röntgenographischen Untersuchung kam hierbei eine besondere Bedeutung zu.

Die Röntgendiagramme der Reaktionsprodukte wurden mit Diagrammen der Ausgangsverbindungen verglichen. Neu auftretende charakteristische Diagramme konnten neu gebildeten Verbindungen zugeordnet werden. Außerdem wurden die Diagramme isotyper Verbindungen zum Vergleich herangezogen. Eine klare Entscheidung über die Reinheit eines Reaktionsproduktes konnte jedoch deshalb auf röntgenographischem Wege nicht erfolgen, weil sich ein geringer verbliebener Überschuß a

basischen Oxids neben dem entstandenen Reaktionsprodukt dem Nachweis entzog.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Zählrohrgoniometer vom Typ "Kristalloflex IV" der Fa. Siemens & Halske angefertigt. Die fein pulverisierten Substanzen wurden zur Aufnahme in einem bestimmten Winkelbereich auf ein Glasplättchen gebracht. Bei feuchtigkeits- und CO_2-empfindlichen Substanzen wurde das Plättchen im Stickstoffkasten präpariert und mit einer Folie überklebt. Die Folie bedingt den im Winkelbereich $2\vartheta = 19 - 26^{\circ}$ auftretenden hohen Untergrund bei den Röntgenaufnahmen.

Verwendet wurde eine Kupferröhre. Ein Ni-Filter blendete die Cu- Kβ Strahlung aus. Die Blendeneinstellung (Apertur- und Zählrohrblende) des Gerätes richtete sich jeweils nach dem Untergrund und der Intensität der Reflexe. Für alle Übersichtsdiagramme wurde eine Zählrohrgeschwindigkeit von 1°/min, ein Papiervorschub von 5 mm/min, eine Empfindlichkeit des Impulsschreibers von 300 Impulsen/sec. sowie eine Dämpfung von 3,6 oder 1,3 (Zeitkonstante in sec.) gewählt.

III. Über Rubidium- und Caesiumgallate

Sowohl Rubidium als auch Caesiumgallate sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

1. Herstellung einer konzentrierten Rubidiumhydroxidlösung.

Als Ausgangssubstanz zur Darstellung der Rubidiumhydroxidlösung wurde RbCl, rein, verwendet.

Daraus wurde durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und kurzzeitiges Glühen auf 950 $^{\circ}$C im Tiegelofen das Sulfat gewonnen. In einem Silberkolben wurde nun eine verdünnte (~2%ige)

wäßrige Lösung des Rubidiumsulfats zum Sieden erhitzt und unter Luftausschluß mit einer stöchiometrisch berechneten Menge Bariumhydroxidlösung unter Rühren zusammengegeben (43,653 g Rb_2SO_4 mit einem Sulfatgehalt von 43,82 % und 60,08 g $Ba(OH)_2 \cdot XH_2O$ mit einem Gehalt an $Ba(OH)_2$ von 56,79 %).

Karbonatfreies Bariumhydroxid wurde durch Umkristallisieren von $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$, p.a., Merck, erhalten.

Die erhaltene Rubidiumhydroxidlösung wurde einen Tag stehen gelassen und unter CO_2-Ausschluß von ausgefallenem $BaSO_4$ abfiltriert. Durch Abdestillieren von Wasser wurde die Lösung konzentriert bis schließlich eine Rubidiumhydroxidlösung von 62,20 % entstand. Diese Lösung wurde nun in der erhaltenen Konzentration verwendet oder durch Zugabe einer berechneten Menge von ausgekochtem Wasser zu jeder gewünschten geringeren Konzentration verdünnt.

Nach R. SCHREINEMAKERS[14] entspricht einer bei 30 °C gesättigten Rubidiumhydroxidlösung (mit RbOH als Bodenkörper) ein Gehalt von 71,20 %.

2. Darstellung von hydratisiertem Monorubidiumgallat $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$

a) Zur Darstellung des bisher unbekannten Rubidiumgallats wurden 4,55 g von thermisch dargestellten Rubidiummetagallat (nachfolgend beschrieben) zusammen mit wenigen Tropfen Wasser in 10,63 g einer 62,20%igen Rubidiumhydroxidlösung unter Erwärmen gelöst. Nach eintägigem Schütteln der Rubidiumgallatlösung schieden sich in reichlicher Menge plättchenförmige Kristalle aus; diese wurden in einer Glasfritte unter CO_2-Ausschluß abgesaugt, zweimal mit je 80 ml in Eis-Kochsalzmischung gekühltem Äthanol und schließlich

mit 30 ml abs. Äther gewaschen. In einem evakuierten Exsikkator wurden die Kristalle 24 Stunden über Natriumoxid getrocknet. Die abfiltrierte Mutterlauge ergab eine RbOH-Konzentration von 60,87 %.

Die Analyse ergab:

gefunden		berechnet für $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$
Ga_2O_3	42,92 %	43,66 %
Rb_2O	43,33 %	43,75 %
H_2O(ber.)	13,75 %	12,59 %
	100,00 %	100,00 %

$Ga_2O_3 : Rb_2O : H_2O = 1 : 1{,}01 : 3{,}33$

b) Bodenkörperumwandlung von $RbGaO_2$.

5 g Rubidiummetagallat wurden unter Kühlung in eine 20 ccm Polyäthylenflasche mit 10 g 62,20 %iger Rubidiumhydroxidlösung eingetragen. Dazu wurde wieder ein wenig Wasser gegeben, so daß die Lösung nach der Filtration eine Rubidiumhydroxidkonzentration von 45 % erreichte. Die Lauge, die in diesem Versuch das thermisch dargestellte Rubidiummetagallat als Bodenkörper enthielt, wurde nun drei Tage lang geschüttelt. Nach dieser Zeit wandelte sich der Bodenkörper, wie unter dem Mikroskop festgestellt wurde, in die gleichen beim vorhergehenden Versuch erhaltenen plättchenförmigen Kristalle um. In der gleichen Weise wie beim Versuch a) beschrieben, wurden die Kristalle nun filtriert, gewaschen und getrocknet.

Analyse:

Ga_2O_3	42,69 %	(42,77; 42,61)
Rb_2O	44,43 %	(44,42; 44,44)
H_2O	12,78 %	(12,96; 12,62)
Oxidsumme	99,90 %	

3. Thermogravimetrischer Hydratabbau von $RbGaO_2$. 1,5 H_2O

Der Hydratabbau mit der Thermowaage bei höheren Temperaturen wurde stets in strömendem Stickstoff durchgeführt, der durch Überleiten über Silikagel, Natronasbest und Phosphorpentoxid von Spuren von Feuchtigkeit und CO_2 befreit wurde. Die Einwaagen der zu untersuchenden Präparate waren so bemessen, daß eine Gewichtsabnahme von 100 - 200 mg durch den Schreiber des Geräts registriert werden konnte. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde der Geschwindigkeit der Entwasserung bei den einzelnen Substanzen angepaßt, und lag bei 50 °/h oder 150 °/h.

Thermowaagendiagramm von $RbGaO_2$. 1,5 H_2O

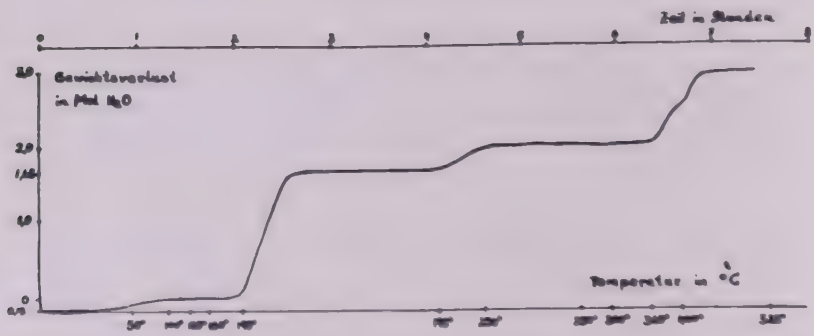


Abb. 1

Die Wasserabgabe verläuft bei der Verbindung $RbGaO_2$. 1,5 H_2O ähnlich wie bei dem nachfolgend beschriebenen entsprechenden hydratisierten Kaliumgallat jedoch über drei Stufen.

Infolge der starken Hygroskopizität der Verbindung ist der Anstieg der Kurve des Thermowaagendiagramms bis zur ersten Stufe bei diesem Versuch nicht ganz wagerecht; die Verbindung verliert bis zur ersten Stufe 0,15 Mol H_2O. Dieser geringe Gewichtsverlust bei tiefen Temperaturen wurde bei einem früheren Versuch der Entwässerung an der Thermowaage nicht beobachtet.

Die Abgabe von Konstitutionswasser beginnt bei dieser Verbindung bei etwa 190 °C; es werden bei dieser Temperatur 1,68 Mol H_2O pro Mol Ga_2O_3 abgegeben. Zwischen 210 und 250 °C verliert die Verbindung weitere 0,32 Mol H_2O pro Mol Ga_2O_3. Das Zwischenprodukt der Entwässerung hat schließlich die Zusammensetzung $RbGaO_2$. 0,5 H_2O. Erst oberhalb 370 °C wird auch das letzte Mol H_2O pro Mol Ga_2O_3 abgegeben, so daß wasserfreies Rubidiummetagallat zurückbleibt. Das durch vollständige Entwässerung von $RbGaO_2$. 1,5 H_2O gewonnene $RbGaO_2$ ist röntgenographisch identisch mit einem thermisch aus Rb_2CO_3 und Ga_2O_3 dargestellten Präparat.

4. Röntgenographische Untersuchungen

Wie aus dem Röntgendiagramm (siehe Abbildung 3) ersichtlich, ist die Verbindung $RbGaO_2$. 1,5 H_2O erwartungsgemäß mit dem entsprechenden Rubidiumaluminat $RbAlO_2$. 1,5 H_2O[15] isotyp. Darüberhinaus wird auch Isotypie mit der analogen Kaliumverbindung festgestellt.

Die Reflexe im Diagramm des Rubidiumgallats sind gegenüber beiden erwähnten isotypen Verbindungen in Richtung kleinerer ϑ -Werte verschoben, was auf Grund der größeren Ionenradien von Rb^+ und Ga^{+++} gegenüber K^+ und Al^{3+} erklärt werden kann. Hieraus folgt, daß das $RbGaO_2$. 1,5 H_2O eine größere Gitterkonstante besitzt als die beiden anderen Verbindungen.

Die Pulverdiagramme von thermisch dargestelltem $RbGaO_2$ sowie von durch Entwässerung aus $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$ gewonnenem wasserfreiem Monorubidiumgallat sind vollständig identisch.

5. Eigenschaften von $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$

Sowohl die thermisch als auch die aus Lösung dargestellten Rubidiumgallate sind an der Luft zerfließlich. Es konnte auch beobachtet werden, daß diese Verbindungen mit Zunahme der Verunreinigung durch RbOH stärker hygroskopisch wurden.

In Wasser sind diese Verbindungen leicht löslich, jedoch trübt sich diese Lösung schon bald durch infolge Hydrolyse ausgefallene geringe Mengen von Galliumoxidhydrat.

Der bei der Darstellung aus Lösung anfallende Kristallbrei konnte nach der Filtration nicht mit absolutem Methanol gewaschen werden, da dieses zersetzend einwirkte; es mußte deshalb zum Herauswaschen von überschüssigem RbOH aus dem Filtrationsrückstand eisgekühltes absolutes Äthanol verwendet werden.

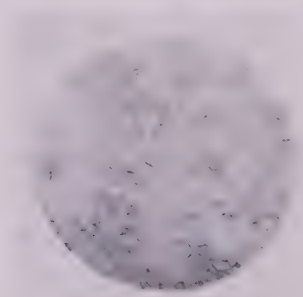
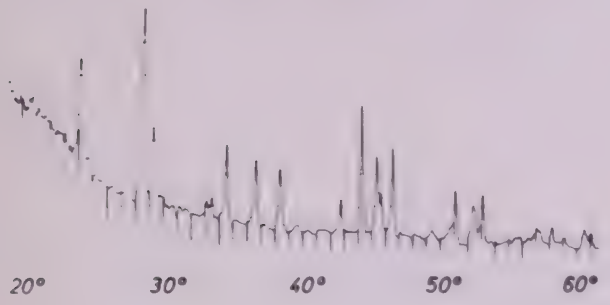


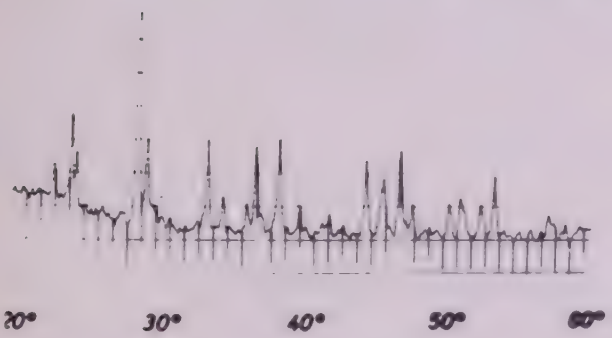
Abb. 2 Mikroaufnahme von Kristallen von $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, 120-fach

Abbildung 3

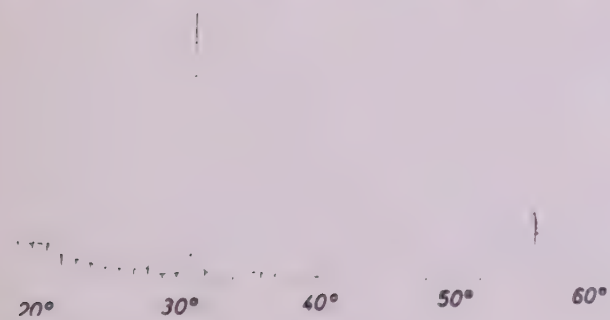
Vergleich der Röntgendiagramme von $RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, $RbAlO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, $RbGaO_2$ und $RbAlO_2$



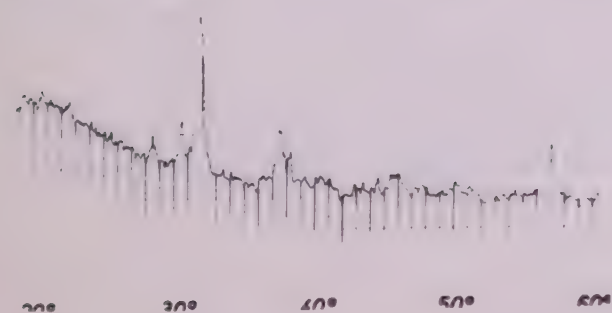
$RbGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$



$RbAlO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$



$RbGaO_2$ thermisch



$RbAlO_2$ thermisch

Bei der Darstellung des hydratisierten Rubidiumgallats wurden, wie die Mikroaufnahme zeigt, stets plättchenförmige Kristalle gebildet.

6. Darstellung und Eigenschaften von Rubidium- und Caesiummetagallaten $RbGaO_2$ und $CsGaO_2$

Diese Verbindungen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Die Darstellung erfolgte durch Reaktion von Rb_2CO_3 bzw. Cs_2CO_3 mit Ga_2O_3 in berechneten Mengen. Die feinpulverisierten Gemische dieser Ausgangssubstanzen wurden zweimal 24 Stunden im Sauerstoffstrom auf 700 °C erhitzt. Dazwischen wurden die Substanzen erneut feinst zerrieben.

Die Analyse des $RbGaO_2$ ergab:

	gefunden	berechnet für $RbGaO_2$
Ga_2O_5	49,49 % (49,52; 49,46)	49,94 %
Rb_2O	49,87 % (49,87; 49,87)	50,06 %
Oxidsumme	99,36 %	

$$Ga_2O_3 : Rb_2O = 1 : 1{,}01$$

Die Analyse des $CsGaO_2$ ergab:

	gefunden	berechnet für $CsGaO_2$
Ga_2O_3	39,51 % (39,30; 39,62)	39,94 %
Cs_2O	60,16 % (60,31; 60,01)	60,06 %
Oxidsumme	99,67 %	

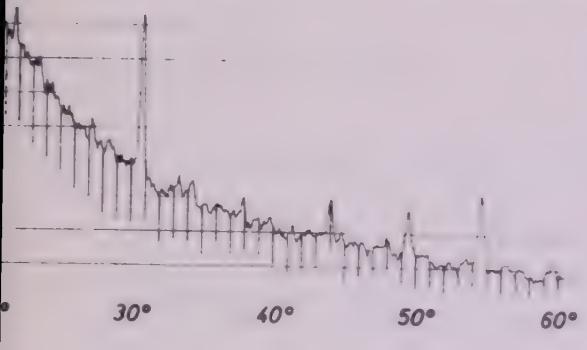
$$Ga_2O_3 : Cs_2O = 1 : 1{,}01$$

Beide auf thermischem Wege dargestellten Verbindungen, das Rubidium- und das Caesiumgallat, sind schwach

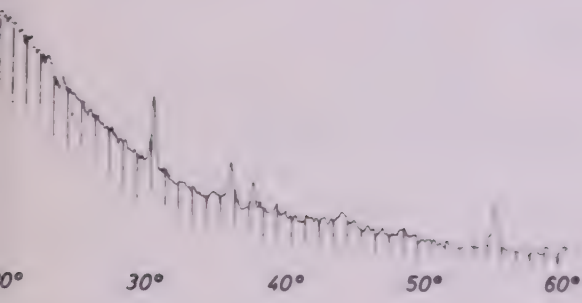
hygroskopisch und lösen sich leicht in Wasser.

Abbildung 4

Vergleich der Röntgendiagramme von $CsGaO_2$ und $CsAlO_2$



$CsGaO_2$ thermisch



$CsAlO_2$ thermisch

Die wäßrigen Lösungen scheiden beim Stehen, schneller beim Aufkochen, Ga_2O_3 . aq aus.

Das Röntgendiagramm des aus Rb_2CO_3 und Ga_2O_3 auf thermischem Wege dargestellten $RbGaO_2$ ist völlig identisch mit dem Diagramm eines durch Entwässerung von $RbGaO_2$. 1,5 H_2O erhaltenen Präparats. Nach Ausweis des Röntgenogramms ist diese Verbindung isotyp mit der auf gleiche Weise dargestellten Verbindung $RbAlO_2$.

Ebenso wie das $RbGaO_2$, (siehe Abbildung 4) liefert auch das thermisch dargestellte $CsGaO_2$ ein charakteristisches Goniometerdiagramm, in dem die Reflexe der Ausgangsverbindungen

nicht mehr beobachtet werden konnten. Auch bei dieser Verbindung kann Isotypie mit der analogen Verbindung von Aluminium $CsAlO_2$ festgestellt werden.

IV. Über Kaliumgallate.

1. Literaturübersicht

1946 berichten B.N. IWANOW-EMIN und J.I. RABOWIK[10] über die Darstellung von Kaliumtetrahydroxogallat $K\left[Ga(OH)_4\right]$. Diese Verbindung soll nach deren Angaben durch längeres Eindunsten einer Lösung von 1,5 g $Ga(OH)_3$ in 10 ml einer 50%igen KOH-Lösung in kristalliner Form abgeschieden werden. Für die isolierten Kristalle wurde sehr genau die der Formel

$$K_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 4\ H_2O$$

entsprechende Zusammensetzung ermittelt.

Nach eigenen Untersuchungen konnte diese Verbindung, wie im Nachfolgenden beschrieben, nach dieser sowie anderen Methoden erneut dargestellt werden; für die gleichen rhomboedrischen Kristalle wurde jedoch eine andere Zusammensetzung ermittelt, die eine Formulierung als Kaliumtetrahydroxogallat ausschließt. Auch die Art der Wasserabgabe bei höherer Temperatur weicht erheblich von den Angaben der russischen Autoren ab.

2. Darstellung und Eigenschaften von Kaliummetagallat, $KGaO_2$

Zur Darstellung der Verbindung wurden äquivalente Mengen von α-Ga_2O_3 und K_2CO_3 gut durchmischt und im Sauerstoffstrom zweimal 12 Stunden auf 900 - 950 °C erhitzt. Dazwischen wurde die Substanz erneut fein pulverisiert. Das Kaliummetagallat fällt hierbei

als rein weiße Substanz an und ergab folgende Analysenergebnisse:

	gefunden	berechnet für $KGaO_2$
Ga_2O_3	66,15 % (66,21; 66,09)	66,55 %
K_2O	33,74 % (33,78; 33,70)	33,45 %
Oxidsumme	99,89 %	100,00 %

Molverhältnis $Ga_2O_3 : K_2O = 1 : 1,01_5$

$KGaO_2$ ist an der Luft hygroskopisch; es löst sich in Wasser sehr leicht, jedoch trübt sich die Lösung nach kurzer Zeit durch Ausflockung geringer Mengen von Galliumoxidhydrat infolge Hydrolyse.

Die Verbindung ergibt ein charakteristisches Röntgendiagramm, das sich von dem eines Gemisches der Ausgangskomponenten vollständig unterscheidet. Die große Ähnlichkeit dieses Diagramms mit dem des analog dargestellten $KAlO_2$ zeigt Isotypie zwischen beiden Verbindungen an.

3. Darstellung von hydratisiertem Monokaliumgallat, $KGaO_2 \cdot 1,5\ H_2O$

a) Zur Darstellung der Verbindung wurden 2,520 g des nachfolgend beschriebenen thermisch dargestellten $KGaO_2$ in einer Polyäthylenflasche von 10 ccm Inhalt in 3,5 ccm einer 10prozentigen Kalilauge gelöst. Bei der Auflösung trat eine beträchtliche Wärmeentwicklung ein. Zu dieser Lösung wurde solange festes KOH, p.a., Merck in Plätzchenform hinzugegeben, bis ein kristalliner Niederschlag ausfiel. Das Gemisch wurde dann weitere 24 Stunden geschüttelt. Anschließend wurden die Kristalle unter CO_2-Ausschluß durch einen 1G4-Glasfiltertiegel von der Mutterlauge scharf abgesaugt, zweimal mit je 10 ccm gekühltem abs. Methanol, einmal mit 10 ccm trockenem Äther gewaschen und im

Vakuum über festem KOH 12 Stunden getrocknet.

Die Konzentration der Mutterlauge an Kaliumhydroxid betrug 56,4 %; die Ausbeute des kristallisierten Produkts war etwa 1 g.

Analyse des Präparats:

	gefunden	berechnet für $KGaO_2 . 1,5H_2O$
Ga_2O_3	55,24% (55,26; 55,22)	55,85 %
K_2O	28,45% (28,77; 28,53)	28,06 %
H_2O	15,36% (15,21; 15,51)	16,09 %
Oxidsumme	99,05%	

Molverhältnis $Ga_2O_3 : K_2O : H_2O = 1 : 1,03 : 2,90$

b) Bodenkörperumwandlung von $KGaO_2$

4,8 g thermisch dargestelltes Kaliummetagallat wurden unter Kühlung mit Eiswasser in einem 20 ml Polyäthylenfläschchen mit etwa 10 g 52,5%iger Kaliumhydroxidlösung und einem Tropfen Wasser vereinigt. Nach zweitägigem Schütteln bestand der Bodenkörper nur noch aus rhomboedrischen Kristallen von $K_2O . Ga_2O_3 . 3 H_2O$. Die Kaliumhydroxidkonzentration der Mutterlauge betrug 55,7 %. Die Isolierung der reinen Kristalle aus der Mutterlauge erfolgte durch Absaugen unter CO_2-Ausschluß in einem 1 G4-Glasfiltertiegel, Waschen mit 10 ccm eisgekühltem abs. Methanol sowie 10 ccm trockenem Äther und 12-stündiges Trocknen in einem Exsikkator im Vakuum über festem KOH.

Die Analyse des Bodenkörpers ergab:

Ga_2O_3:	55,71 % (55,60; 55,82)
K_2O :	28,29 % (28,29; 28,28)
H_2O :	15,88 % (15,97; 15,79)
Oxidsumme:	99,88 %

Molverhältnis $Ga_2O_3 : K_2O : H_2O = 1 : 1,01 : 2,97$

c) Ein sorgfältiges Nacharbeiten der Vorschrift zur Darstellung von Kaliumtetrahydroxogallat nach B.N. IWANOW-EMIN und J.I. RABOWIK[10] führte wiederum zu einer Verbindung der Zusammensetzung $K_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 3\ H_2O$.

Hierzu wurden 1,5 g $Ga(OH)_3$ in 10 ml 50%iger KOH-Lösung gelöst und 4 Tage über konz. H_2SO_4 in einem evakuierten Exsikkator eindunsten gelassen. Der nach Verlauf dieser Zeit abgeschiedene kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, mit absolutem Äthanol gewaschen und 8 Stunden über konz. H_2SO_4 getrocknet. Die Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

Ga_2O_3:	55,31 %
K_2O :	28,28 %
H_2O :	16,22 %
Oxidsumme:	99,81 %

Daraus errechnet sich ein Molverhältnis

$$Ga_2O_3 : K_2O : H_2O = 1 : 1,02 : 3,05$$

d) In einem weiteren Versuch wurde 1,5 g thermisch dargestelltes $KGaO_2$ in 10 ml Wasser gelöst, von einer schwachen Trübung filtriert und im Vakuum bei etwa 80 °C eindunsten gelassen. Aus dieser Lösung schieden sich jedoch keine Kristalle ab. Die immer viskoser werdende Flüssigkeit erstarrte schließlich zu einer durchsichtigen, röntgenamorphen Masse von glasartiger Beschaffenheit.

4. Thermogravimetrischer Hydratabbau von $KGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$

Das Thermowaagendiagramm beweist die gute thermische Beständigkeit dieser Verbindung. Erst zwischen 188 und 195 °C werden pro Mol Ga_2O_3 2,0 Mol H_2O abgegeben. Das bei dieser Temperatur verbleibende Entwasserungsprodukt

mit der Zusammensetzung $KGaO_2$. 0,5 H_2O ist bis 310° beständig. Erst oberhalb dieser Temperatur wird das r liche Wasser schnell abgegeben, und es bleibt wasserf $KGaO_2$ zurück. Das Röntgendiagramm des Rückstandes ist identisch mit dem Diagramm von thermisch durch Umsetz aus K_2CO_3 und Ga_2O_3 erhaltenen Kaliummetagallat.

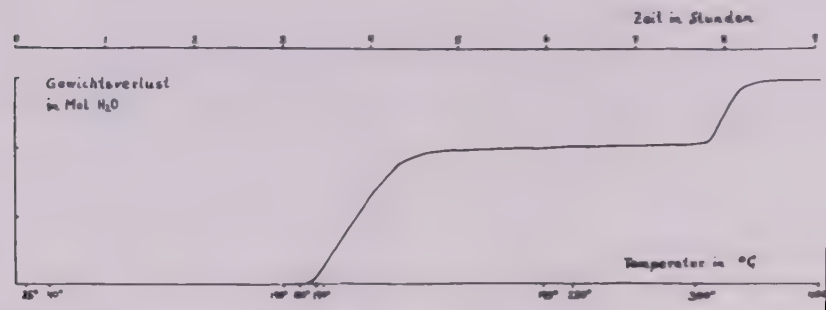


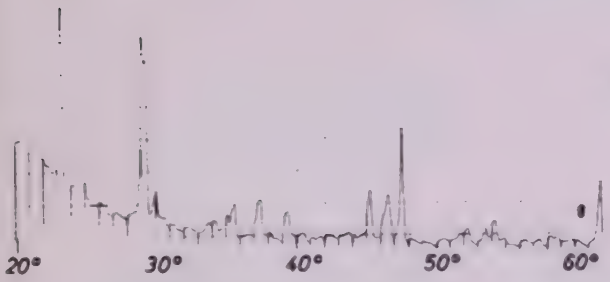
Abb. 5 Thermowaagendiagramm von $KGaO_2$. 1,5 H_2O

5. Röntgenographische Untersuchung

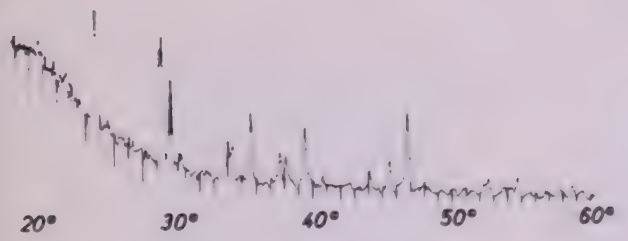
$KGaO_2$. 1,5 H_2O liefert ein charakteristisches Röntg diagramm (Abbildung 6), das bis auf eine Linie bei $2\vartheta = 23,2^\circ$ in sämtlichen Linien mit der entsprechend Verbindung des Aluminiums, $KAlO_2$. 1,5 H_2O[15] über- einstimmt.

Abbildung 6

Vergleich der Röntgendiagramme von $KGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, $KAlO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, $KGaO_2$ und $KAlO_2$.

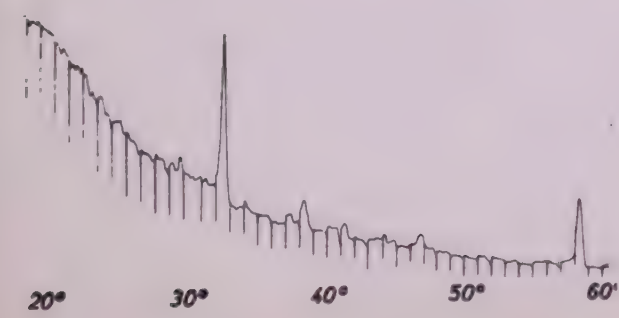


$KGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$



$KAlO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$

$KGaO_2$ thermisch



$KAlO_2$ thermisch

$KGaO_2$. 1,5 H_2O ist aber nicht nur mit der analogen Aluminiumverbindung isotyp, sondern auch mit den Verbindungen $RbGaO_2$. 1,5 H_2O und $RbAlO_2$. 1,5 H_2O.

6. Eigenschaften und Ergebnisse

Die aus stark alkalischen Lösungen gewonnenen reinweiße Präparate sind an der Luft zerfließlich. In Wasser sind sie klar löslich. Gegen absolutes Äthanol ist die Verbindung beständig, wird aber von absolutem Methanol schon beträchtlich gelöst.

Die Verbindung kristallisiert, wie bei mikroskopischer Betrachtung hervorgeht, in großen jedoch unregelmäßigen Rhomboedern.

Abb. 7 Kristalle von $KGaO_2$. 1,5 H_2O 504-fach

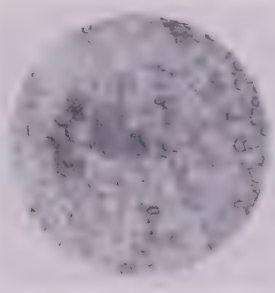


Abb. 8 Kristalle von $KGaO_2$. 1,5 H_2O 120-fach

Auf Grund der Analyse scheidet eine Formulierung der Verbindung als Tetrahydroxogallat, wie sie von B.N. IWANOW - EMIN und J.I. RABOWIK vorgeschlagen wurde, aus. Da im I.R.-Diagramm die H_2O - Deformationsbanden fehlen, muß $KGaO_2$. 1,5 H_2O in entsprechender Weise wie das hydratisierte Kaliumaluminat als Oxohydroxoverbindung formuliert werden.

V. Über hydratisierte Natriumgallate

1. Literaturübersicht

1947 beschrieben B.N. IWANOW - EMIN und J.I. RABOWIK[10] das Natriumtetrahydroxogallat $Na\left[Ga(OH)_4\right]$ als einzige Verbindung in dem System $Na_2O - Ga_2O_3 - H_2O$. Dieses Hydroxosalz wurde durch Eindampfen einer Natriumgallatlösung (Verhaltnis $Na_2O : Ga_2O_3 = 1 : 1{,}0$) erhalten. Da eine solche Lösung beim Eindampfen keine Kristalle abschied, sondern immer viskoser wurde, mußte die entstehende sirupöse Masse entweder durch Stehen über P_2O_5 oder durch mehrstündiges Behandeln mit siedendem abs. Äthanol zum Erstarren gebracht werden. Das auf diese Weise dargestellte Präparat, das unter dem Mikroskop keine einheitliche Kristallform erkennen ließ, formulierten die russischen Forscher auf Grund der Analyse und der thermogravimetrischen Untersuchung der Dehydratation bei höherer Temperatur als Natriumtetrahydroxogallat.

2. Darstellung von hydratisiertem Mononatriumgallat nach der Vorschrift von B.N. IWANOW - EMIN[10]

a) Zu 10 ml einer siedenden 20%igen Natronlauge wurde bis zur Sattigung Galliumoxidhydrat hinzugegeben. Die erhaltene Natriumgallatlösung wurde dann noch heiß vom überschüssigen, ungelösten Galliumoxid abfiltriert und im Vakuum soweit eingedampft, bis eine zähflüssige Masse zurückblieb. Diese wurde anschließend dreimal eine Stunde mit je 150 ml siedendem abs. Äthanol behandelt. Die sirupöse Substanz erstarrte hierbei zu einem festen weißen Produkt, das im Mikroskop keine regelmäßige Kristallgestalt erkennen ließ (Präparat a).

b) In einem zweiten Versuch wurde die hochviskose Flüssi keit durch 14 tägiges Trocknen in einem evakuierten Exsikkator über P_2O_5 zum Erstarren gebracht (Präparat

Die erhaltenen Reaktionsprodukte hatten folgende Zusa mensetzung:

Präparat a:	Ga_2O_3	58,50 %	
	Na_2O	20,04 %	$Ga_2O_3 : Na_2O : H_2O =$
	H_2O	21,31 %	1 : 1,03 : 3,81
	Oxidsumme	99,85 %	
Präparat b:	Ga_2O_3	58,39 %	
	Na_2O	20,12 %	$Ga_2O_3 : Na_2O : H_2O =$
	H_2O	21,20 %	1 : 1,04 : 3,78
	Oxidsumme	99,71 %	

berechnet für

$Na\left[Ga(OH)_4\right]$	Ga_2O_3	58,31 %	
	Na_2O	19,28 %	$Ga_2O_3 : Na_2O : H_2O =$
	H_2O	22,41 %	1 : 1,00 : 4,00
	Oxidsumme	100,00 %	

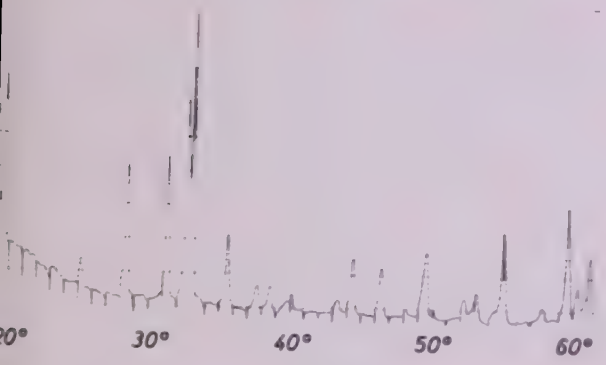
3. Eigenschaften von Mononatriumgallat

Das genau nach der Vorschrift der russischen Autoren gestellte hydratisierte Mononatriumgallat wird als fe weiße Substanz erhalten, die selbst unter dem Mikrosk keine ausgebildeten Kristalle erkennen laßt. Auch im Röntgendiagramm sind, bei Verwendung einer Cu-Röhre, ne oder nur äußerst schwach ausgeprägte Reflexe fest stellen.

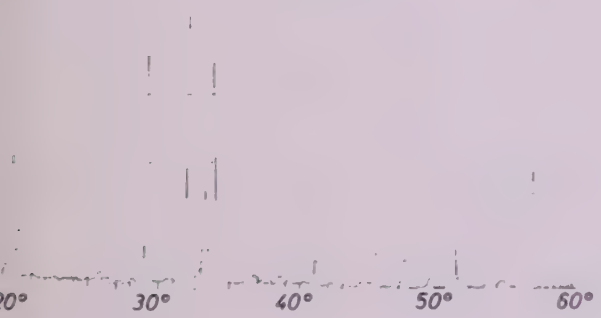
Das hygroskopische Produkt ist in Wasser zwar klar löslich; nach mehrstündigem Stehen trübt sich die Lösung jedoch unter Abscheidung geringer Mengen von Galliumoxidhydrat. Gegen absolutes Äthanol ist es selbst bei Siedehitze beständig. In absolutem Methanol erfolgt aber schon bei Zimmertemperatur vollständige Zersetzung.

Abbildung

Röntgendiagramme von $NaGaO_2$ und $NaAlO_2$



$NaGaO_2$ thermisch



$NaAlO_2$ thermisch

Auch die Untersuchung des thermogravimetrischen Hydratabbaus von Praparat a) brachte keine weiteren Aufschlüsse über die Konstitution der Verbindung. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 50° pro Stunde verliert die Substanz im Bereich zwischen 40 und 110 °C ohne erkennbare Stufe allmählich 20,8 von insgesamt 21,3 % an Wasser. Das so

entwasserte Präparat war nach Ausweis des Röntgenogramm (siehe Abbildung 9) mit dem thermisch dargestellten Natriumgallat $NaGaO_2$ identisch.

4. Darstellung von wasserhaltigem Pentanatriumgallat

a) 7 g NaOH (p.a. Merck) und 4 g α-Ga_2O_3 wurden zusammen in einem 40 ccm Silberkolben in 5 ccm Wasser unter Sieden gelöst. Diese Lösung wurde anschließend von wenig Ungelöstem unter CO_2-Ausschluß durch eine 1 G4-Fritte heiß abfiltriert und 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Hierbei schied sich ein einheitlich kristallisierter Bodenkörper in Form großer prismenförmiger Kristalle ab. Dieser wurde auf einer G3-Fritte von der Mutterlauge scharf abgesaugt, auf einen Tonteller gepreßt und zwei Tage über Na_2O im Exsikkator getrocknet.

Analyse:		berechnet für $Na_5Ga(OH)_8.4H_2O$
Ga_2O_3	21,20 %	23,85 %
Na_2O	40,20 %	39,45 %
H_2O (ber.)	38,60 %	36,70
Oxidsumme	100,00 %	100,00 %

$$Ga_2O_3 : Na_2O : H_2O = 1 : 5,73 : 18,98$$

In einem weiteren Versuch wurden 10 g frisch gefälltes Galliumoxidhydrat in 10 ml heißer 50prozentiger Natronlauge gelöst. Auch aus dieser Lösung kristallisierte die Verbindung beim Rühren im Laufe eines Tages in [illegible] großen prismatischen Kristallen aus. Die Isolierung erfolgte durch Absaugen von der Mutterlauge, Waschen mit wenig kalter 40-prozentiger Natronlauge und Trocknen auf einem Tonteller.

Analyse:

Ga_2O_3	23,13 %
Na_2O	39,14 %
H_2O	37,00 %
CO_2	- %
Oxidsumme	99,27 %

$Ga_2O_3 : Na_2O : H_2O = 1 : 5,13 : 16,68$

Darstellung durch Bodenkörperumwandlung.

Es wurden 11 g thermisch dargestelltes $NaGaO_2$ zusammen mit 15 ml 40-prozentiger Natronlauge 3 Tage bei 30 °C geschüttelt. Hierbei wandelte sich der zuerst amorphe Bodenkörper vollkommen in prismatische Kristalle von gleicher Gestalt, wie sie aus der Lösung erhalten wurden, um. Auch hier wurden die Kristalle, wie unter a) beschrieben, von der Mutterlauge befreit und hatten folgende Zusammensetzung:

Analyse:

Ga_2O_3	22,76 %
Na_2O	40,09 %
H_2O	36,40 %
CO_2	0,44 %
Oxidsumme	99,69 %

Molverhältnis:

$Ga_2O_3 : Na_2O : H_2O : CO_2 = 1 : 5,32_5 : 16,65 : 0,08$

5. Thermogravimetrischer Hydratabbau von $5\ Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 16{,}7\ H_2O$

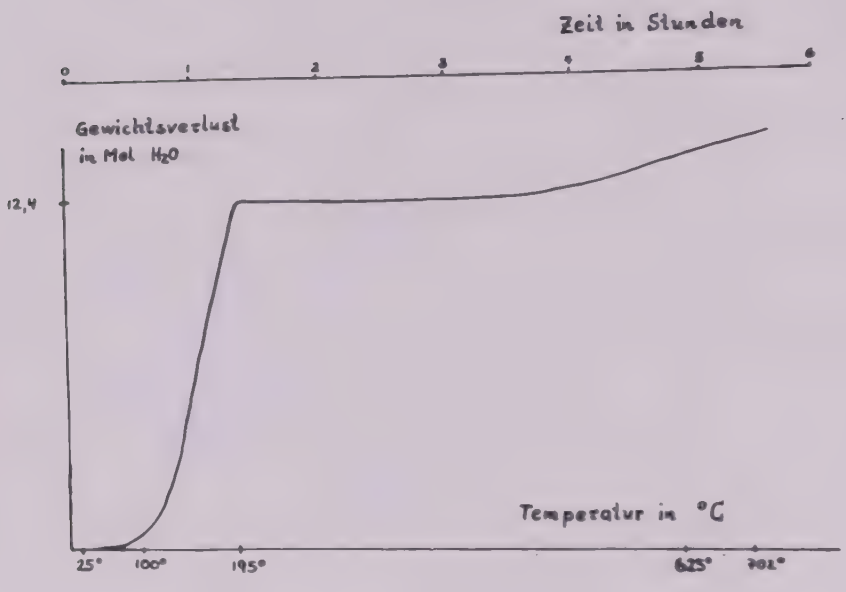


Abb. 10 Thermowaagendiagramm von $5\ Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 16{,}7\ H_2O$

Wie aus der Abbaukurve ersichtlich ist, verliert die Substanz bis 190 °C ohne erkennbare Zwischenstufe 25,0 % an Gewicht, d.h. bis zu dieser Temperatur werden 12,4 Mol H_2O pro Mol Ga_2O_3 abgegeben. In dem partiellen Entwässerungsprodukt verbleiben somit noch pro Mol Ga_2O_3 4,3 Mol H_2O. Bei Erhöhung der Temperatur beginnt die Substanz erst oberhalb von 500 °C erneut H_2O abzugeben. Bei höheren Temperaturen wird jedoch auch der Dampfdruck des im Reaktionsprodukt enthaltenen NaOH immer größer,

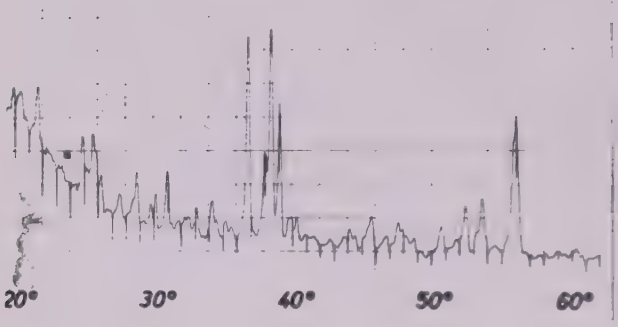
so daß eine Differenzierung des Substanzverlustes nicht mehr möglich ist.

6. Röntgenographische Untersuchung

Die Linienmuster der Röntgendiagramme von Pentanatriumgallat 5 Na_2O . Ga_2O_3 . 16,7 H_2O sowie von den für den röntgenographischen Vergleich erneut dargestellten Verbindungen Tetranatriumaluminat 4,65 Na_2O . Al_2O_3 . 14,05 H_2O und Pentanatriumchromat(III) 5,11 Na_2O . Cr_2O_3 . 15,83 H_2O weisen untereinander eine große Ähnlichkeit auf (siehe Abbildung 11). Diese aus stark alkalischen Lösungen dargestellten Verbindungen sind untereinander isotyp.

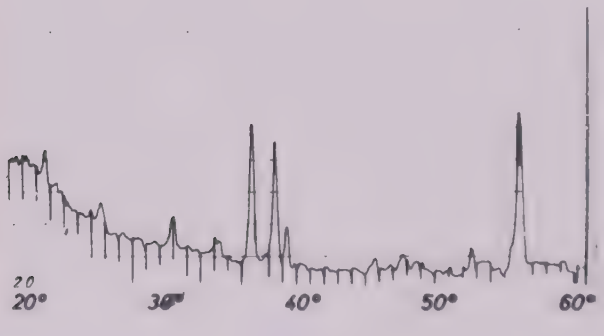
Abbildung 11

Vergleich der Röntgendiagramme von 5 Na_2O . Ga_2O_3 . 16 H_2O , 4 Na_2O . Al_2O_3 . 13 H_2O und 5 Na_2O . Cr_2O_3 H_2O

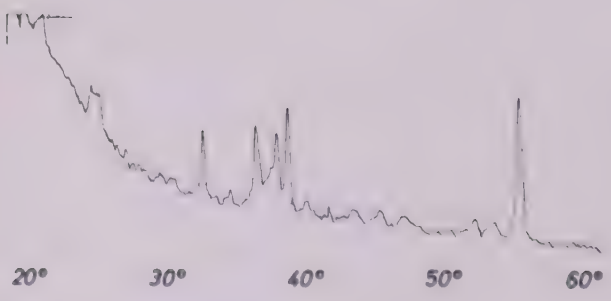


5 Na_2O . Ga_2O_3 . 16

Präparat b



4 Na_2O . Al_2O_3 . 13



5 Na_2O . Cr_2O_3 . 16

7. Eigenschaften und Ergebnisse

In der Veröffentlichung über "Hydroxogallate" geben B.N. IWANOW - EMIN und J.I. RABOWIK[10] an, daß sich in dem System Na_2O - Ga_2O_3 - H_2O bei der Reaktion von Galliumhydroxid mit Natronlauge unabhängig von der Konzentration der Lauge stets nur eine Verbindung mit einem Molverhältnis Ga : Na = 1 : 1,0 bildet. Dagegen konnte durch eigene Untersuchungen festgestellt werden, daß aus stark alkalischen Lösungen von etwa 40 % NaOH ab, sofern das Verhältnis Na : Ga über 8,0 liegt, stets das hydratisierte Pentanatriumgallat erhalten wird.

Im Gegensatz zu dem hydratisierten Mononatriumgallat

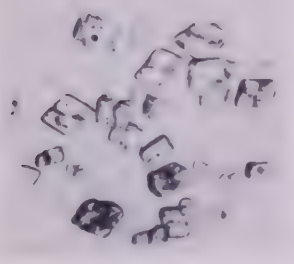


Abb. 12 Kristalle von Pentanatriumgallat
120-fach

bildet das Pentanatriumgallat einheitliche, wohlausgebildete prismatische Kristalle. Allerdings neigt eine konzentrierte Natriumgallatlösung sehr stark zur Übersättigung. Die Kristallisation erfordert daher besonders bei Zimmertemperatur und trotz Verwendung von Impfkristallen bis zu 10 Tagen.

Wegen der großen Empfindlichkeit des Kristallbreis gegen absolutes Methanol und absolutes Äthanol bereitet die Isolierung besondere Schwierigkeiten. So können die

Kristalle nur mit wenig absolutem Äthanol von -30 °C gewaschen werden. Der Kristallbrei wurde deshalb auf ein saugfähigen Tonteller mit dem Handballen aufgedrückt und zunächst in einem leeren Exsikkator getrocknet.

Das erhaltene reinweiße Produkt ist an der Luft hygroskopisch. In Wasser löst es sich klar ohne Hydrolyse. Die Verbindung liefert ein linienreiches aber charakteristisches Röntgenogramm (siehe Abbildung 11), das dem Diagramm von Tetranatriumaluminat und Pentanatriumchromat sehr ähnlich ist. Diese drei Verbindungen sind also untereinander isotyp. Das Debyeogramm von Pentanatriumgallat ist völlig verschieden von Diagrammen von Galliumhydroxid, Natriumhydroxid sowie Natriummetagallat. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch die Isotypie erstmals von R. SCHOLLER und C. [illegible][1] dargestellten Verbindung $NaGaO_2$ mit der analogen Al-Verbindung $NaAlO_2$ festgestellt.

8. Darstellung von Tetranatriumaluminat und Pentanatriumchromat(III) aus alkalischen Lösungen

Diese Verbindungen sind schon in der Literatur beschrieben; sie wurden zum Zwecke des röntgenographischen Vergleichs mit Pentanatriumgallat 5 Na_2O . Ga_2O_3 . 10,7 H_2O erneut dargestellt.

a) Tetranatriumaluminat, 4,65 Na_2O . Al_2O_3 . 14,05 H_2O

30 g $Al(OH)_3$ wurden in einer Lösung von 120 g NaOH und 100 ml Wasser siedend gelöst. Die klare filtrierte Lösung wurde dann bei 20 °C 24 Stunden unter CO$_2$-Ausschluß gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit [illegible] sich in reichlicher Ausbeute prismenförmige [illegible] aus. Das kristalline Reaktionsprodukt wurde [illegible] gesaugt und auf Ton im leeren Exsikkator [illegible]

Analyse:

Al_2O_3	16,01 %	$Al_2O_3 : Na_2O : H_2O =$
Na_2O	44,24 %	1 : 4,65 : 14,05
H_2O (Differenz zu 100)	39,75 %	
	100,00 %	

b) Pentanatriumchromat(III), 5,11 $Na_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 15,83\ H_2O$

5 g Chromoxidhydrat wurden siedend am Rückflußkühler in 50%iger Natronlauge (600 g NaOH + 600 g H_2O) gelöst. Die heiß filtrierte Lösung wurde nun einen Tag stehen gelassen. Hierbei schieden sich grüne Kristalle in Form rhombischer Plättchen ab. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge scharf abgesaugt und auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet.

Analyse:

Cr_2O_3	20,17 %	$Cr_2O_3 : Na_2O : H_2O =$
Na_2O	42,00 %	1 : 5,11 : 15,83
H_2O (Differenz zu 100)	37,83	
	100,00	

Abb. 12a, Kristalle von 5,11 $Na_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 15,83\ H_2O$
120-fach

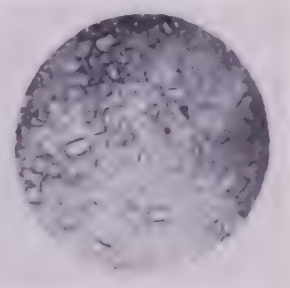


Abb. 12b, Kristalle von 4,65 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 14,05\ H_2O$
120-fach

VI. Das System $BaO - Ga_2O_3$

1. Literaturübersicht

In diesem System ist nach der basischen Seite das Bariummetagallat, $BaO \cdot Ga_2O_3$, bisher als einzige Verbindung beschrieben worden.

Th. MOELLER und G.L. KING[2] erhielten diese Verbindung durch 12stündiges Erhitzen eines Gemisches von $Ba(NO_3)_2$ und $Ga(NO_3)_3$ auf 650 °C. Auf Grund der Röntgen-Pulveraufnahmen wurde von ihnen ohne nähere Angaben eine hexagonale Struktur angenommen. Ohne auf die Arbeiten der amerikanischen Autoren zu verweisen, beschreiben R. HOPPE und B. SCHREER[3] die gleiche Verbindung, die sie auch durch kurzfristiges Glühen von Mischungen aus $BaCO_3$ und Ga_2O_3 darstellen konnten. Aus der Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen der so erhaltenen Verbindung mit dem Röntgenogramm des analog dargestellten $BaO \cdot Ga_2O_3$ schlossen sie auf Isotypie beider Verbindungen.

Nach WESTGREN[18] kristallisiert $BaO \cdot Al_2O_3$ hexagonal ($a = 5{,}209$ Å, $c = 8{,}761$ Å, $Z = 2$ Formeleinheiten pro Zelle) in einem besonderen Typ.

Von R. HOPPE konnte nun auch das $BaO \cdot Ga_2O_3$ hexagonal indiziert werden ($a = 5{,}37$ Å, $c = 8{,}68$ Å, $Z = 2$); dies bestätigt die von den amerikanischen Autoren geäußerte Vermutung über dessen Kristallstruktur.

2. Darstellung von $BaO \cdot Ga_2O_3$

Aus Gründen der Vollständigkeit wurde diese Verbindung erneut dargestellt. Hierzu wurde ein fein gepulvertes Gemisch aus $BaCO_3$ und Ga_2O_3 im Molverhältnis 1 : 1,00 dreimal 24 Stunden im Stickstoffstrom auf 1200 °C erhitzt. Dazwischen wurde die erkaltete Substanz erneut gut vermischt.

Die Analyse des erhaltenen weißen Reaktionsproduktes ergab:

	gefunden	berechnet für $BaO-Ga_2O_3$
Ga_2O_3	55,44 %	54,99 %
BaO	45,23 %	45,01 %
Oxidsumme	100,67 %	100,00 %

Daraus errechnet sich ein Molverhältnis

$$Ga_2O_3 : BaO = 1 : 1,00$$

3. Versuche zur Darstellung basenreicher Bariumgallate

Bei den folgenden Versuchen wurde als Ausgangsmaterial nicht $BaCO_3$ wie bei der Darstellung von $BaO \cdot Ga_2O_3$, sondern BaO sowie α -Ga_2O_3 verwendet. Hiervon wurden berechnete Mengen in einem Achatmörser im Stickstoffkasten intensiv gemischt und in ein Sinterkorundschiffchen überführt. Nach der thermischen Behandlung wurden die Reaktionsprodukte, um eine Peroxidbildung zu vermeiden, durch schnelles Herausholen aus dem Ofen an der Luft abgeschreckt. In der Tabelle 1 sind die Versuchsdaten zusammengefaßt.

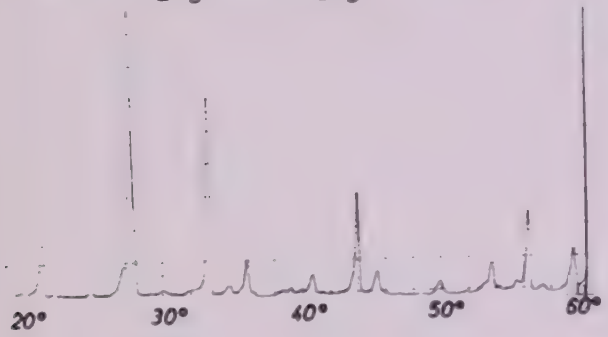
Tabelle 1

Versuche zur Darstellung basenreicher Bariumgallate

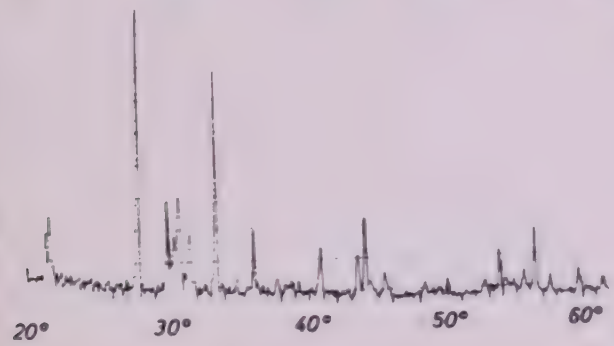
Verhältnis der Ausgangssubstanzen Ga_2O_3 : BaO	Reaktionsbedingungen	Analysen						
		gefunden				berechnet		
		%Ga_2O_3	%BaO	%	Ga_2O_3:BaO	Zusammensetzung	Ga_2O_3 %	%BaO
1 : 1,01	3x24 Stunden, 1200 °C Stickstoffstrom, nicht abgeschreckt	55,44	45,23	100,67	1:1,00	BaO.Ga_2O_3	55,00	45,00
1 : 2,00	3x24 Stunden, 1150-1200°C Sauerstoffstrom, abgeschreckt	-	-	-	-	2BaO.Ga_2O_3	-	-
1 : 3,03	3x24 Stunden, 1300 °C Sauerstoffstrom, abgeschreckt	28,35	71,40	99,75	1:3,08	3BaO.Ga_2O_3	28,94	71,06
1 : 4,05	2x24 Stunden, 1300 °C Stickstoffstrom, abgeschreckt	22,94	77,12	100,05	1:4,11	4BaO.Ga_2O_3	23,40	76,60
1 : 5,05	2x24 Stunden, 1300 °C Stickstoffstrom, abgeschreckt	-	-	-	-	5BaO.Ga_2O_3	-	-

Abbildung 13

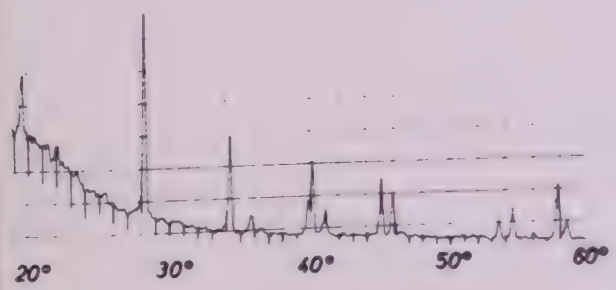
Vergleich der Röntgendiagramme von BaO . Ga_2O_3 (lange bei 1200° getempert), BaO . Ga_2O_3 (dargestellt bei 1000 °C), BaO . Al_2O_3 und Ga_2O_3.



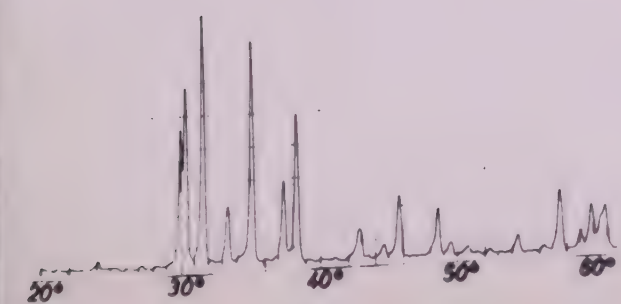
BaO . Ga_2O_3
(3x24 Stunden, 1200 °C)



BaO . Ga_2O_3
(3x12 Stunden, 1000 °C)



BaO . Al_2O_3



Ga_2O_3

4. Röntgenographische Untersuchungen

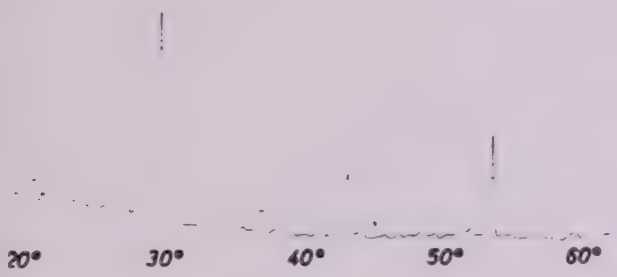
Ein Vergleich der Goniometeraufnahmen von in dem System $BaO - Ga_2O_3$ erhaltenen thermischen Reaktionsprodukten mit wechselndem BaO/Ga_2O_3 - Verhältnis beweist die Existenz von mindestens einem höherbasischen Bariumgallat. Die Aufnahmen sind in den Abbildungen 14 und 15 zusammengestellt. Die Röntgendiagramme von Reaktionsprodukten der Zusammensetzung $BaO \cdot Ga_2O_3$ und $3BaO \cdot Ga_2O_3$ weisen wenige charakteristische Linien auf, sind aber voneinander gänzlich verschieden.

Die Verbindung $BaO \cdot Ga_2O_3$ ist, wie schon R. HOPPE und B. SCHEPERS[3] feststellten, mit der Verbindung $BaO \cdot Al_2O_3$ isotyp. Allerdings stimmen nur Diagramme von solchen Präparaten von $BaO \cdot Ga_2O_3$, die durch längeres (zwei- bis dreitägiges) Tempern bei 1200 °C erhalten wurden, mit denen von $BaO \cdot Al_2O_3$ vollständig überein. Bei 12 - 24stündigem Glühen von $BaCO_3$ und Ga_2O_3 bei 1000 °C erhält man Reaktionsprodukte, in deren Debyeogrammen zusätzliche Reflexe beobachtet werden. Diese Erscheinung beruht auf dem Auftreten einer Überstruktur, die ebenfalls schon von R. HOPPE erkannt wurde.

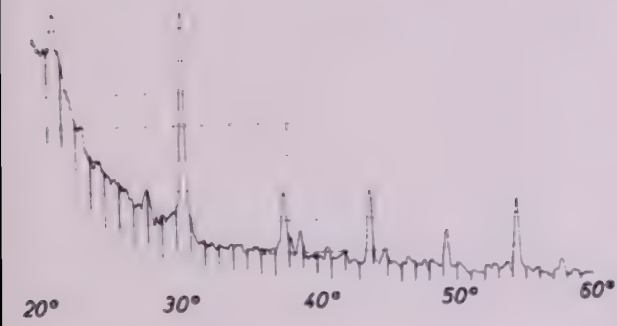
In einem Diagramm eines Reaktionsprodukts der Zusammensetzung $3BaO \cdot Ga_2O_3$ sind weder Linien der Ausgangskomponenten, noch solche der Verbindung $BaO \cdot Ga_2O_3$ festzustellen, was die chemische Individualität einer Verbindung mit der angegebenen Zusammensetzung beweist. Das Diagramm ist praktisch identisch mit dem der Verbindung $3BaO.Al_2O_3$; die beiden Verbindungen $3BaO \cdot Ga_2O_3$ und $3BaO \cdot Al_2O_3$ sind daher isotyp. Auch hier tritt, wie bei den anderen Galliumverbindungen, die zu erwartende, geringfügige Verschiebung der Linien im Diagramm ein. Die Verbindung $3BaO \cdot Ga_2O_3$ wurde in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

Abbildung 14

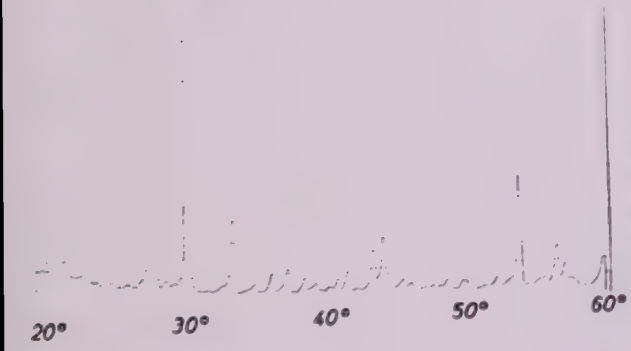
Röntgendiagramme von $3BaO \cdot Ga_2O_3$, $3BaO \cdot Al_2O_3$, "$2BaO \cdot Ga_2O_3$" und $BaO \cdot Ga_2O_3$.



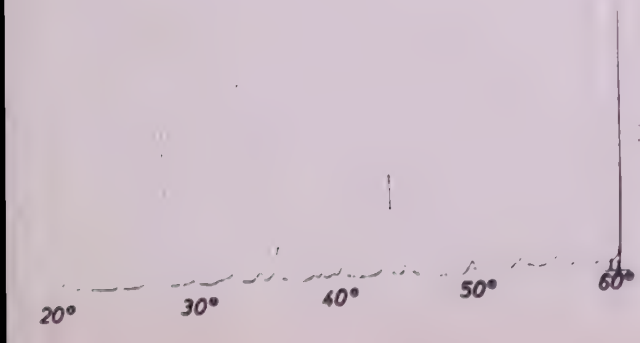
$3BaO \cdot Ga_2O_3$
(3x24 Stunden, 1300 °C)



$3BaO \cdot Al_2O_3$



thermische Reaktionsprodukt der Zusammensetzung
$Ga_2O_3 : BaO = 1 : 2$



$BaO \cdot Ga_2O_3$

In dem Diagramm des thermischen Reaktionsprodukts der Zusammensetzung $2BaO \cdot Ga_2O_3$ treten die Reflexe von $BaO \cdot Ga_2O_3$ und $3BaO \cdot Ga_2O_3$ nebeneinander auf. Ein Präparat dieser Zusammensetzung besteht somit aus einem Gemisch beider Verbindungen. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten in dem System $BaO-Al_2O_3$.

Ein ganz anderes Linienmuster zeigt das Röntgenogramm eines Reaktionsproduktes der Zusammensetzung $4BaO \cdot Ga_2O_3$. Auch hier sind weder die Reflexe von BaO noch die des Meta- oder Orthogallats festzustellen. Das ist ein Beweis für die Existenz der bisher unbekannten Verbindung $4BaO \cdot Ga_2O_3$. Wie bei den vorher beschriebenen Bariumgallaten, besteht auch bei der Verbindung $4BaO \cdot Ga_2O_3$ eine große Ähnlichkeit im Muster des Röntgendiagramms mit dem der entsprechenden Aluminiumverbindung. Das Diagramm des Umsetzungsproduktes aus 5BaO und Ga_2O_3 läßt nur die Reflexe der Verbindung $4BaO \cdot Ga_2O_3$ erkennen. Allerdings sind die Reflexe des überschüssig vorhandenen BaO darin nicht vorhanden. Die Erscheinung, daß geringe in Substanzen vorhandene Mengen von BaO trotz sorgfältigster Handhabung unter Luftausschluß im Röntgendiagramm nicht feststellbar waren, konnte des öfteren beobachtet werden.

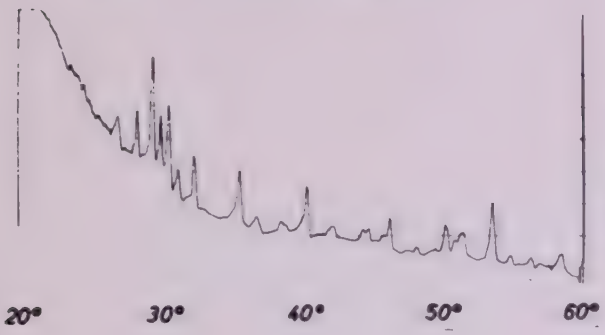
Auch ein weiterer thermischer Versuch mit einem Ansatz von Ga_2O_3 : BaO 1 : 9 brachte keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer noch basenreicheren Verbindung als $4BaO \cdot Ga_2O_3$.

5. Eigenschaften und Ergebnisse

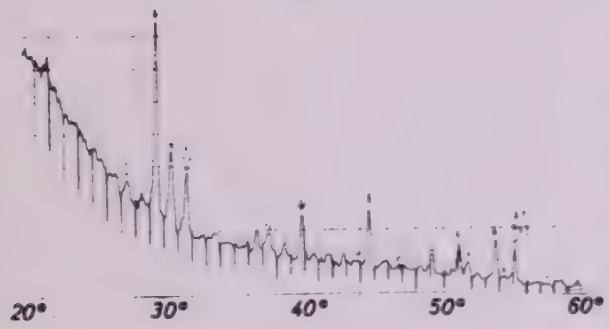
In dem System $BaO-Ga_2O_3$ existieren somit die Verbindungen: $BaO \cdot Ga_2O_3$, $3BaO \cdot Ga_2O_3$ und $4BaO \cdot Ga_2O_3$; von diesen sind $3BaO \cdot Ga_2O_3$ und $4BaO \cdot Ga_2O_3$ in der Literatur noch nicht beschrieben. Alle drei Verbindungen besitzen eine weiße bis grauweiße Farbe. Von Wasser werden alle drei Bariumgallate zersetzt. Gegenüber Methanol erweist sich nur die Verbindung $BaO \cdot Ga_2O_3$ als stabil; $Ba_3(GaO_3)_2$

Abbildung 15

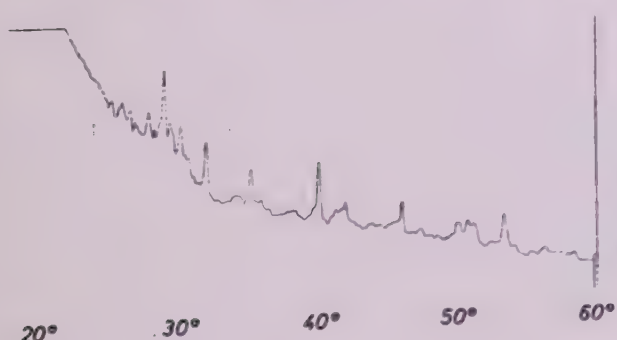
Röntgendiagramme von $4BaO \cdot Ga_2O_3$, $4BaO \cdot Al_2O_3$, "$5BaO \cdot Ga_2O_3$" und BaO.



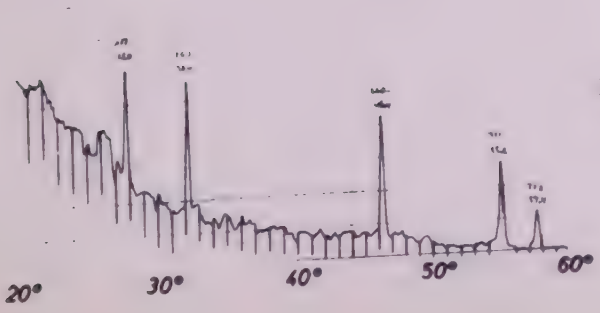
thermisches Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $Ga_2O_3 : BaO = 1 : 4$



thermisches Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $Al_2O_3 : BaO = 1 : 4$



thermisches Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $Ga_2O_3 : BaO = 1 : 5$



BaO

wird unter Abspaltung von BaO solvolytisch zersetzt, während beim Schütteln von $4BaO \cdot Ga_2O_3$ mit abs. Methanol neben BaO auch Ga_2O_3 in der methanolischen Lösung nachgewiesen werden kann.

VII. Das System $SrO-Ga_2O_3$

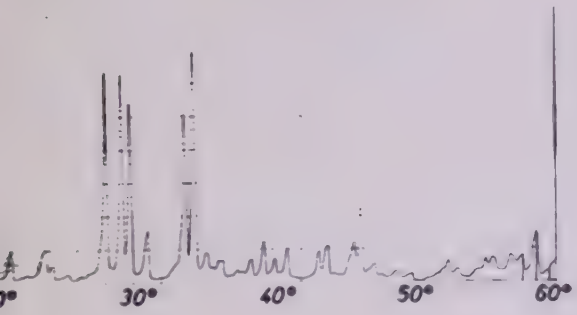
1. Literaturübersicht

Im Gegensatz zu den sehr zahlreichen Veröffentlichungen über Untersuchungen im System $SrO-Al_2O_3$ liegt bis jetzt nur eine einzige Mitteilung in der Literatur über eine Verbindung im System $SrO-Ga_2O_3$ vor.

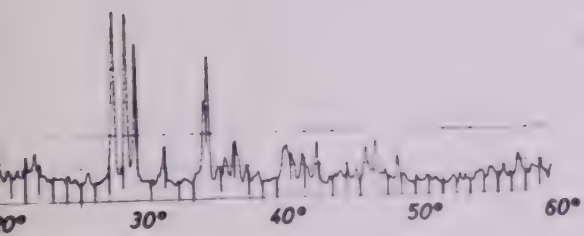
Nach Th. MOELLER und G.L. KING[2] soll die Verbindung $SrO \cdot Ga_2O_3$ durch 12-stündiges Erhitzen einer Mischung aus $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und Galliumoxid im berechneten Molverhältnis auf 850 °C gebildet werden. Die Autoren vermuteten, daß diese Verbindung zum Perowskittyp gehört, ohne jedoch nähere Angaben zu machen.

Abbildung 16

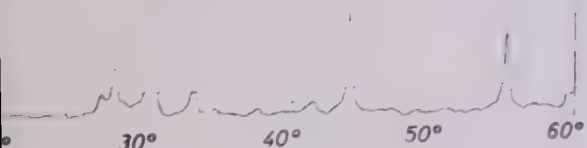
Röntgendiagramme von SrO . Ga_2O_3, SrO . Al_2O_3, β- 3SrO . Ga_2O_3 und 3SrO . Al_2O_3



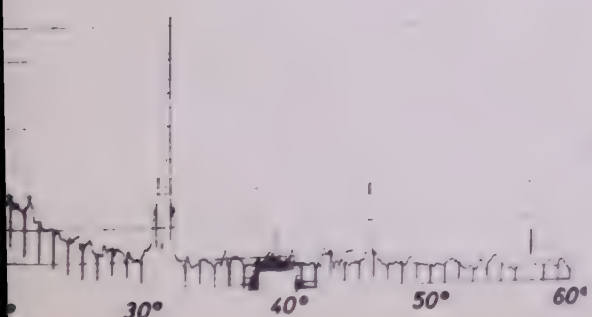
SrO . Ga_2O_3
(2x24 Stunden 1000°C)



SrO . Al_2O_3



β- 3SrO . Ga_2O_3
(thermisches Reaktionsprodukt aus Ga_2O_3:SrO = 1:3, 12 Stunden 1350 °C, abgeschreckt)



3SrO . Al_2O_3

2. Darstellung der Verbindung SrO . Ga_2O_3

Die Verbindung wurde durch Umsetzung von Ga_2O_3 mit $SrCO_3$ im Molverhältnis 1 : 1,01 erhalten. Eine solche Mischung wurde in einem Sinterkorundtiegel zweimal 24 Stunden im Tiegelofen auf 1000 °C erhitzt und anschließend zweimal 24 Stunden bei 1200 °C getempert.

	Analyse gefunden	berechnet für SrO . Ga_2
Ga_2O_3	64,11 %	64,38 %
SrO	35,28 %	35,62 %
Oxidsumme	99,39 %	100,00 %

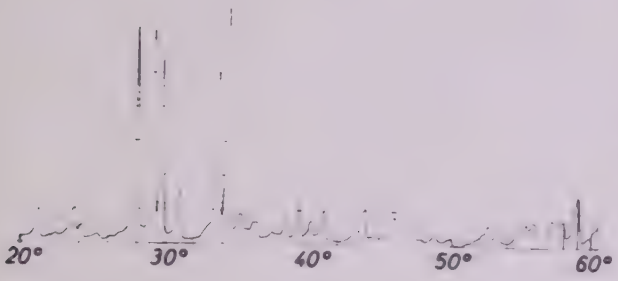
Ga_2O_3 : SrO = 1 : 1,00

3. Versuche zur Darstellung basenreicher Strontiumgallate

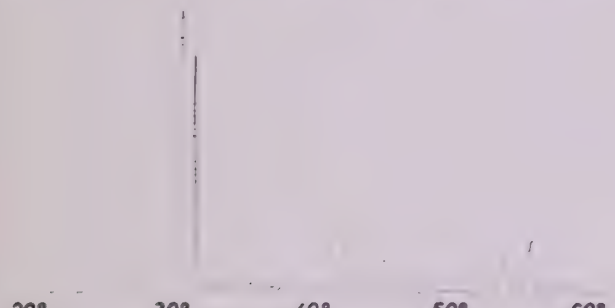
Als Ausgangsmaterial diente hier SrO und δ-Ga_2O_3. Die Durchführung der Versuche erfolgte in der gleichen Weise wie beim System BaO-Ga_2O_3 beschrieben. Auch hier wurden die meisten Reaktionsprodukte nach beendeter Reaktion an der Luft abgeschreckt, um mögliche Veränderungen durch Bildung anderer Phasen bei der langsamen Abkühlung zu vermeiden. Die Reaktionsbedingungen sowie die Analysen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Abbildung 17

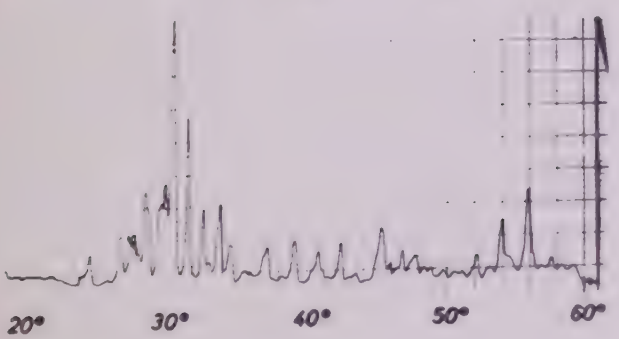
Röntgendiagramme von SrO . Ga_2O_3, α-3SrO . Ga_2O_3, "2SrO . Ga_2O_3" und "2SrO . Al_2O_3".



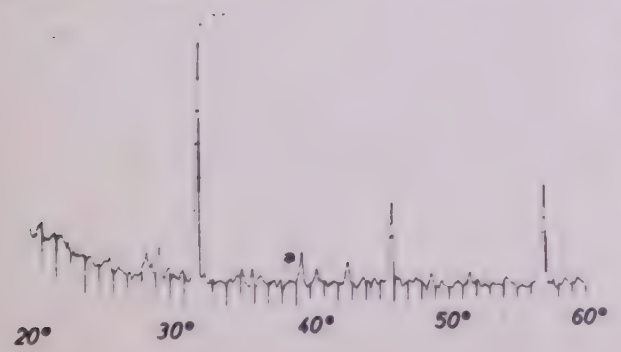
SrO . Ga_2O_3
(thermisches Reaktionsprodukt aus $SrCO_3$ und Ga_2O_3, 2x24 Stunden, 1200 °C)



α- 3SrO . Ga_2O_3
(thermisches Reaktionsprodukt aus Ga_2O_3:SrO = 1:3, 2x24 Stunden, 1150 °C)



thermisches Reaktionsprodukt der Zusammensetzung
Ga_2O_3 : SrO = 1 : 2



thermisches Reaktionsprodukt der Zusammensetzung
Al_2O_3 : SrO = 1 : 2

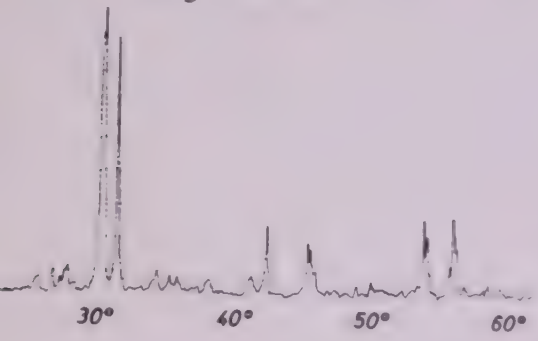
Tabelle 2

Versuche zur Darstellung basenreicher Strontiumgallate

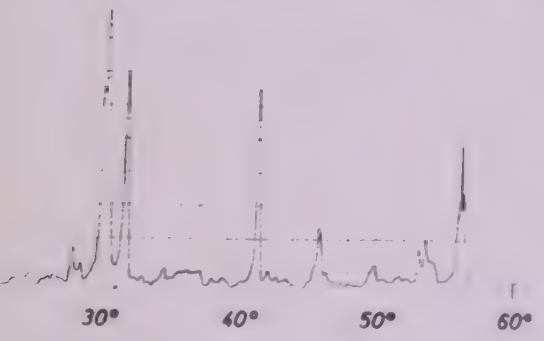
Verhältnis der Ausgangsverbindungen Ga_2O_3:SrO	Reaktionsbedingungen	Analysen gefunden				berechnet		
		%Ga_2O_3	%SrO	%	Ga_2O_3:SrO	Zusammensetzung	%Ga_2O_3	%SrO
1 : 1	2x24 Stunden, 1000°C 2x24 Stunden, 1200°C an der Luft, nicht abgeschreckt	64,11	35,28	99,39	1:1,0	SrO.Ga_2O_3	64,38	35,62
1 : 2	3x24 Stunden, 1200°C Stickstoffstrom, nicht abgeschreckt	-	-	-	-	2SrO.Ga_2O_3	-	-
1 : 3	2x12 Stunden, 1280°C Stickstoffstrom, abgeschreckt	37,15	62,09	99,24	1:3,03	3SrO.Ga_2O_3	37,61	62,39
1 : 3	2x24 Stunden, 1150°C Stickstoffstrom, nicht abgeschreckt	37,48	62,14	99,62	1:3,00	3SrO.Ga_2O_3	37,61	62,39
1 : 3	1x12 Stunden, 1350°C Stickstoffstrom, aus Schmelze abgeschreckt	36,75	62,72	99,47	1:3,09	3SrO.Ga_2O_3	37,61	62,39
1 : 3,5	2x24 Stunden, 1300°C Stickstoffstrom, abgeschreckt	-	-	-	-	-	-	-
1 : 4	2x24 Stunden, 1300°C Stickstoffstrom, abgeschreckt	30,78	69,47	100,25	1:4,08	4SrO.Ga_2O_3	31,14	68,86
1 : 5	1x24 Stunden, 1300°C Stickstoffstrom, abgeschreckt	-	-	-	-	-	-	-

Abbildung 18

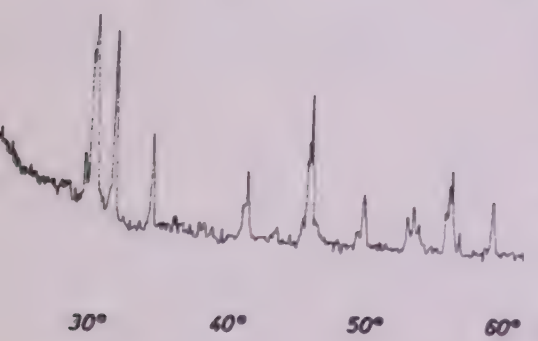
Röntgendiagramme von α-3SrO . Ga_2O_3, 4SrO . Ga_2O_3, "5SrO . Ga_2O_3" und SrO.



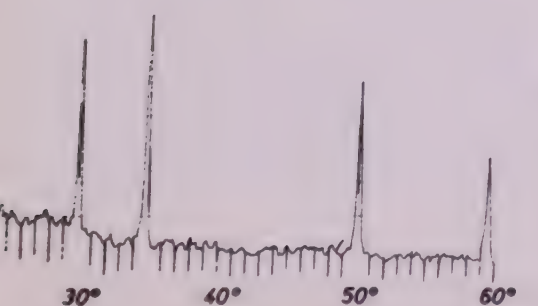
α- 3SrO . Ga_2O_3
(thermisches Reaktionsprodukt aus Ga_2O_3:SrO = 1 : 3, 2x12 Stunden, 1280 °C)



4SrO . Ga_2O_3
(thermisches Reaktionsprodukt aus Ga_2O_3:SrO = 1:4, 2x24 Stunden, 1300 °C)



thermisches Reaktionsprodukt der Zusammensetzung Ga_2O_3:SrO = 1:5, 24 Stunden, 1300 °C, abgeschreckt



SrO

4. Röntgenographische Untersuchungen

Die von T. MOELLER und G.L. KING beschriebene Verbind
$SrO \cdot Ga_2O_3$ konnte durch deren Darstellung aus $SrCO_3$
und Ga_2O_3 bestätigt werden. Das Linienmuster des Röntg
diagramms der erhaltenen Verbindung ist weitgehend de
der analogen Aluminiumverbindung ähnlich, was auf Iso
hinweist. Es kann jedoch mit Sicherheit ausgeschlosse
werden, daß die Verbindung, wie die amerikanischen
Autoren vermuteten, Perowskitstruktur besitzt. Ein
ganz anderes Muster liefert das Röntgendiagramm eines
Reaktionsproduktes aus Ga_2O_3 und SrO (1 : 3), das von
1280 °C auf Zimmertemperatur an der Luft abgeschreckt
wurde (siehe Abbildung 18). In diesem fehlen nicht nu
die Reflexe der Ausgangsverbindungen, sondern auch di
von $SrO \cdot Ga_2O_3$. Überraschenderweise ist dieses Diagra
nicht dem des $SrO \cdot Al_2O_3$ sondern dem des nur durch A
schrecken zu erhaltenden $4SrO \cdot Al_2O_3$ ähnlich.

Keine Änderung im Diagramm und damit im Kristallgitte
gegenüber des abgeschreckten Reaktionsproduktes aus
$3SrO \cdot Ga_2O_3$ erfolgte bei einem Präparat der Zusammen-
setzung $3SrO \cdot Ga_2O_3$, das nicht abgeschreckt, sondern
von 1150 °C langsam im Ofen erkalten gelassen wurde
(Abbildung 17).

Dagegen zeigt die Röntgenaufnahme eines Reaktionspro-
duktes derselben Zusammensetzung wie beim vorhergehen
Versuch, das jedoch auf 1350 °C bis zur Schmelze erhi
und dann abgeschreckt wurde, ein völlig anderes Muste
(siehe Abbildung 16). Hier ist eine starke Ähnlichkei
mit dem Diagramm von $3SrO \cdot Al_2O_3$ festzustellen.

Nach Ausweis der Röntgendiagramme existiert somit die
Verbindung $3SrO \cdot Ga_2O_3$ in zwei Modifikationen. Es is
zweckmäßig, die Tieftemperaturmodifikation als
α-$3SrO \cdot Ga_2O_3$ und die Hochtemperaturmodifikation als
β-$3SrO \cdot Ga_2O_3$ zu bezeichnen.

In der Röntgenaufnahme des thermischen Reaktionsprodukts aus Ga_2O_3 und SrO (1 : 2) (Abbildung 17) sind nur die Linien des α-3SrO . Ga_2O_3 neben solchen unbekannter Herkunft zu sehen. Die unbekannten Reflexe sind nur schwach ausgebildet und können keineswegs der Metaverbindung zugeordnet werden. Dieser Befund ist insofern merkwürdig, als bei der Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung 3SrO . Ga_2O_3 in diesem Reaktionsgemisch noch eine Differenz von 50 Molprozent SrO . Ga_2O_3 übrig waren. In dem System BaO-Ga_2O_3 konnten in dem Diagramm des Reaktionsprodukts aus Ga_2O_3 und BaO (1 : 2) auch tatsächlich die Linien der Verbindungen BaO . Ga_2O_3 und 3BaO . Ga_2O_3 nebeneinander festgestellt werden. Dagegen fand auch schon G. SPIELBERGER (Dissertation) bei dem Reaktionsprodukt aus Al_2O_3 und $SrCO_3$ (1 : 2) nur die Reflexe des 3SrO.Al_2O_3, während die der entsprechenden Metaverbindung nur sehr schwach angedeutet waren. Diese Befunde in den Systemen SrO-Ga_2O_3 und SrO-Al_2O_3 sind in diesem Falle nicht ohne weiteres vergleichlich, da die Verbindungen 3SrO.Ga_2O_3 und 3SrO . Al_2O_3 nicht miteinander isotyp sind. Es ist auch weiterhin überraschend, daß thermische Reaktionsprodukte aus Ga_2O_3 und SrO (1 : 3,5 und 1 : 4,0) in ihren Debyeogrammen vollständig mit dem α-3SrO . Ga_2O_3 übereinstimmen. Erst bei Reaktionsprodukten mit einem größeren Überschuß an SrO (z.B. Ga_2O_3 : SrO = 1 : 5) werden neben den Linien von α-3SrO . Ga_2O_3 noch solche von SrO sichtbar.

Die Röntgendiagramme der höherbasischen Strontiumaluminate und -gallate sind im Gegensatz zu denen der Metaverbindung verhältnismäßig linienarm; das kann auf eine hohe Symmetrie des Kristallgitters hindeuten. Die Ähnlichkeit der Diagramme von 4SrO . Ga_2O_3, 3,5SrO . Ga_2O_3 und α-3SrO . Ga_2O_3 mit solchen von tetragonal kristallisierenden Verbindungen des K_2NiF_4-Typs ist tatsächlich sehr auffallend. Hier könnten nur sehr genaue Strukturuntersuchungen zu gesicherten Ergebnissen führen.

Das Diagramm der Hochtemperaturmodifikation des $3SrO \cdot Ga_2O_3$(β) ist noch linienärmer als das der Tieftemperaturmodifikation. Das läßt eine noch höhere Symmetrie des Gitters von ß-$3SrO \cdot Ga_2O_3$ vermuten. Diese Verbindung ist auch tatsächlich isotyp mit dem ß-$3SrO \cdot Al_2O_3$, das hier allerdings die Tieftemperaturmodifikation darstellt und welches ein einfaches, kubisches Gitter (Typ $E\,9_1$) besitzt. Somit befolgt das $3SrO \cdot Ga_2O_3$ eine allgemeine Regel, wonach die bei höherer Temperatur stabile Modifikation eines Stoffes eine höhere Kristallsymmetrie hat als die Tieftemperaturmodifikation.

5. Eigenschaften

Bei den thermischen Reaktionen wurden stets reinweiße pulverförmige Substanzen erhalten. Nur im Falle des ß-$3SrO \cdot Ga_2O_3$, das bis zur Schmelze erhitzt wurde, war das Reaktionsprodukt eine sehr harte, spröde Masse. Mit Ausnahme von $SrO \cdot Ga_2O_3$ sind die in dem System existierenden hoherbasischen Verbindungen hygroskopisch und nicht bestandig gegen absolutes Methanol. Wasser wirkt auf alle Verbindungen dieses Systems unter Zersetzung ein.

6. Ergebnisse der Untersuchungen in dem System SrO-Ga_2O_3

In dem System Ga_2O_3-SrO konnte die Verbindung $SrO \cdot Ga_2O_3$ bestätigt werden; die Verbindung $3SrO \cdot Ga_2O_3$ in einer Hoch- und Tieftemperaturmodifikation sowie $4SrO \cdot Ga_2O_3$ wurden zum erstenmal dargestellt. Die Verbindung α-$3SrO \cdot Ga_2O_3$ wird in einem Bereich von etwa 1100 bis über 1300 °C gebildet, während der Existenzbereich der Verbindung ß-$3SrO \cdot Ga_2O_3$ bei etwa 1400 °C liegt. Um eine allotrope Umwandlung von ß-$3SrO \cdot Ga_2O_3$ in die Tieftemperaturmodifikation α-$3SrO \cdot Ga_2O_3$ zu vermeiden, muß bei dessen Darstellung unbedingt abgeschreckt werden.

as α-3SrO . Ga_2O_3 scheint eine große Phasenbreite der usammensetzung nach der basischen Seite hin zu haben, a es zusammen mit den Reaktionsprodukten 3,5 SrO . Ga_2O_3 nd 4SrO . Ga_2O_3 das gleiche, unveränderte Röntgendiagramm rgibt. Angesichts der Tatsache, daß sich in diesem System rotz variierender Zusammensetzung der Gittertyp nicht ver- ndert, wäre es angebracht, an Stelle von stöchiometrischen erbindungen den Ausdruck Phasen zu setzen. Überraschend st der Befund, daß außer bei der Metaverbindung in dem ystem Ga_2O_3-SrO bei den höherbasischen Reaktionsprodukten eine Isotypie mit den unter gleichen Bedingungen erhaltenen nalogen Strontiumaluminaten besteht.

In dem System Al_2O_3-SrO existieren die Verbindungen rO . Al_2O_3, 3SrO . Al_2O_3 und 4SrO . Al_2O_3 in einer Hoch- emperatur (α-Form, 1320° - 1690 °C) und einer Tieftempera- urmodifikation (β-Form, 1125° - 1320 °C).

Nach F. MASSAZZA[19] soll das β-4SrO . Al_2O_3 betrachtliche engen Al_2O_3 losen, wobei der Stabilitatsbereich zunehmen würde. Diese Feststellung ist deshalb von Interesse, weil es das Gegenbeispiel für die unabhangig davon in dieser rbeit gefundenen Löslichkeit von SrO in α-3SrO . Ga_2O_3 bildet. Die Phasenbreite der Zusammensetzung liegt hier etwa zwischen 3 und 4 Mol SrO pro Mol Ga_2O_3.

VIII. Über einige Verbindungen mit K_2NiF_4-Struktur

1. Literaturübersicht

1954 gelang es D. BALZ und K. PLIETH[20] die Struktur der schon 1892 von M.C. POULENC[21] dargestellten Verbindung K_2NiF_4 aufzuklären. Sie stellten fest, daß das K_2NiF_4 zusammen mit den isotypen Verbindungen K_2MgF_4[22] K_2ZnF_4 und Rb_2ZnF_4[23] einem bisher unbekannten Gittertyp angehört. Dieser Typ ist in der Literatur fortan als K_2NiF_4-Struktur bekannt geworden, obwohl etwa zu der selben Zeit H. BREHLER und W.F. WINKLER[24] die Struktur von K_2MgF_4 untersucht und aufgeklärt haben.

Die Struktur von K_2NiF_4 steht in engem Zusammenhang mit der schon lange bekannten Perowskitstruktur. Die Gitter von K_2NiF_4 und $KNiF_3$ kann man sich in Richtung der c_o-Achse aus KF- und NiF_2-Schichten aufgebaut denken. Beim $KNiF_3$ folgt jeweils eine NiF_2- auf eine KF-Schicht und beim K_2NiF_4 eine NiF_2-Schicht auf 2 KF-Schichten. Die NiF_6-Koordianationsoktaeder sind bei beiden Verbindungen räumlich vernetzt, doch ist beim K_2NiF_4 die Vernetzung der KF-Schichten nur zweidimensional.

In der Folgezeit konnten viele neue Verbindungen der K_2NiF_4-Struktur zugeordnet werden. Besonders von R. SCHOLDER und Mitarbeitern[25] konnten zahlreiche Verbindungen des Typs $Sr_2M^{IV}O_4$ (M = vierwertiges Metallion) dargestellt werden. 1957 haben S.N. RUDDLESDEN und P. POPPER[26] neben Ca_2MnO_4 erstmals eine Verbindung mit neuartigem Formeltyp $A_1^{II}\,A_2^{III}\,B^{III}\,O_4$ und zwar $SrLaAlO_4$ mit K_2NiF_4-Struktur gefunden. G. WAGNER und H. BINDER[27] konnten 1956 die schon von R. SCHOLDER und Mitarbeitern beschriebenen Verbindungen Ba_2SnO_4 und

und Ba_2PbO_4 gleichfalls dieser Struktur zuordnen. A. RABENAU und P. ECKERLIN[28] konnten mit den Verbindungen La_2NiO_4 und $LaSmNiO_4$ diese Struktur um einen weiteren neuen Typ $A^{III}Ni^{II}O_4$ bereichern.

H. SCHWARZ und L. LETZELTER[29] haben durch die Darstellung der Verbindungen $SrLaVO_4$, $SrLaCrO_4$, $SrLaMnO_4$, $SrLaFeO_4$, $SrLaCoO_4$ und $SrLaRhO_4$ den von S.N. RUDDLESDEN und P. POPPER[26] erstmals gefundenen Verbindungstyp erheblich erweitert und konnten zeigen, daß entgegen der von G. WAGNER und H. BINDER[27] geäußerten Vermutung sich auch dann K_2NiF_4-Strukturen ausbilden, wenn wie im vorliegenden Fall die zugehörigen Verbindungen mit Perowskitstruktur nicht rein kubisch sind.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindung $SrLaGaO_4$

Nachdem S.N. RUDDLESDEN und P. POPPER[26] 1957 erstmals die Verbindung $SrLaAlO_4$ mit K_2NiF_4-Struktur dargestellt hatten, war wegen der großen Ähnlichkeit der Ionenradien (Ga^{3+} = 0,62 Å; Al^{3+} = 0,57 Å nach Goldschmidt) eine isomorphe Substituierbarkeit des Al^{3+} durch Ga^{3+} bei Verbindung dieses Typs zu erwarten.

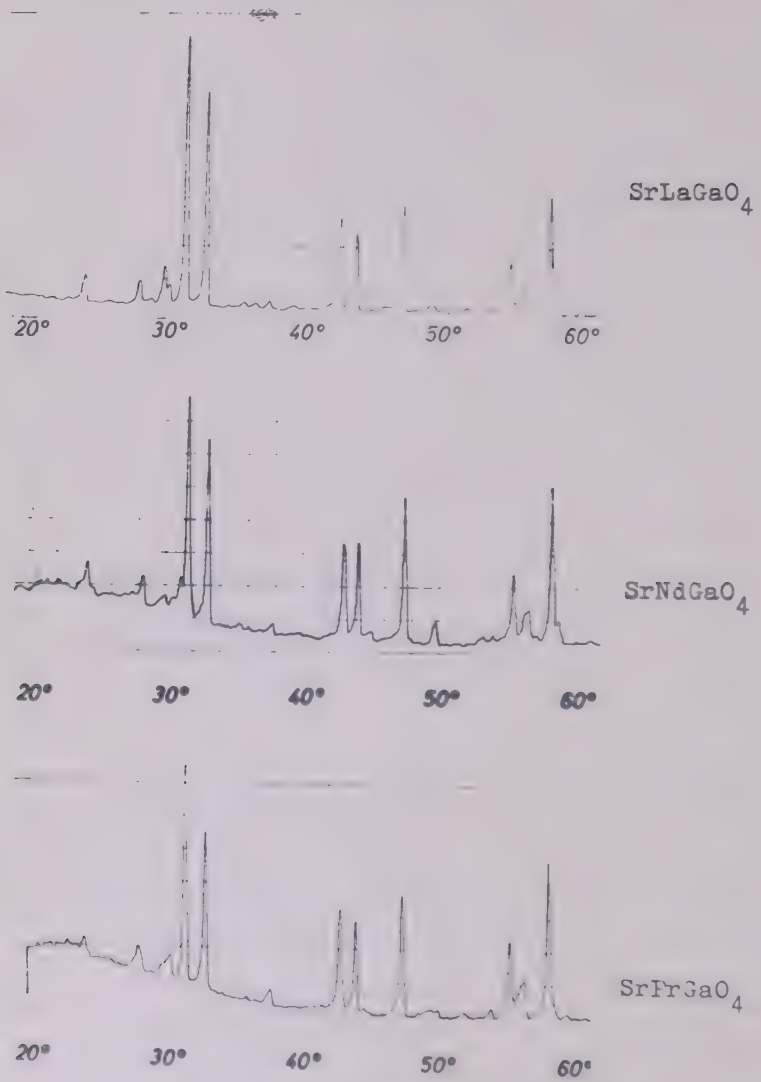
Die Darstellung der bisher noch nicht beschriebenen Verbindung $SrLaGaO_4$ erfolgte durch zweimal 24-stündiges Erhitzen eines Gemisches von SrO und $LaGaO_3$ im vorgegebenen Molverhältnis im Sauerstoffstrom auf 1280 °C. Dazwischen wurde die Substanz nach dem Abkühlen erneut gut vermischt.

Das für die Darstellung des $SrLaGaO_4$ als Ausgangsmaterial benötigte $LaGaO_3$ wurde nach der Vorschrift von A. RUSSIELLO und R. FERRO[4] durch 6 Stunden langes Erhitzen auf 1300 °C und anschließendes Tempern bei 950 °C an der Luft aus den Oxiden erhalten.

In weiteren Versuchen wurde festgestellt, daß die Verbindung $SrLaGaO_4$ auch durch Erhitzen von Mischungen aus

Abbildung 19

Röntgendiagramme von $SrLaGaO_4$, $SrNdGaO_4$ und $SrPrGaO_4$



$SrCO_3$, La_2O_3 und Ga_2O_3 sowie aus $Sr(GaO_2)_2$, $SrCO_3$ und La_2O_3 in jeweils nach den Molverhaltnissen berechneten Mengen erhalten werden konnte. Bis zum vollstandigen Ablauf der Reaktion in zweimal 12 Stunden waren hierzu Temperaturen von 1260 bis 1300 °C erforderlich.

Sowohl das gelblichweiße $SrLaGaO_4$ als auch das gelbgraue $LaGaO_3$ sind gegen absolutes Methanol stabil, wie durch Schüttelversuche bei Zimmertemperatur festgestellt wurde.

Analyse von $SrLaGaO_4$

	gefunden	berechnet für $SrLaGaO_4$
Ga_2O_3	25,79 %	26,01 %
La_2O_3	45,30 %	45,22 %
SrO	28,24 %	28,77 %
Oxidsumme	99,33 %	

$Ga_2O_3 : La_2O_3 : SrO = 1 : 1,01 : 1,98$

Analyse von $LaGaO_3$

	gefunden	berechnet für $LaGaO_3$
Ga_2O_3	36,37 %	36,51 %
La_2O_3	64,65 %	63,49 %
	101,02 %	

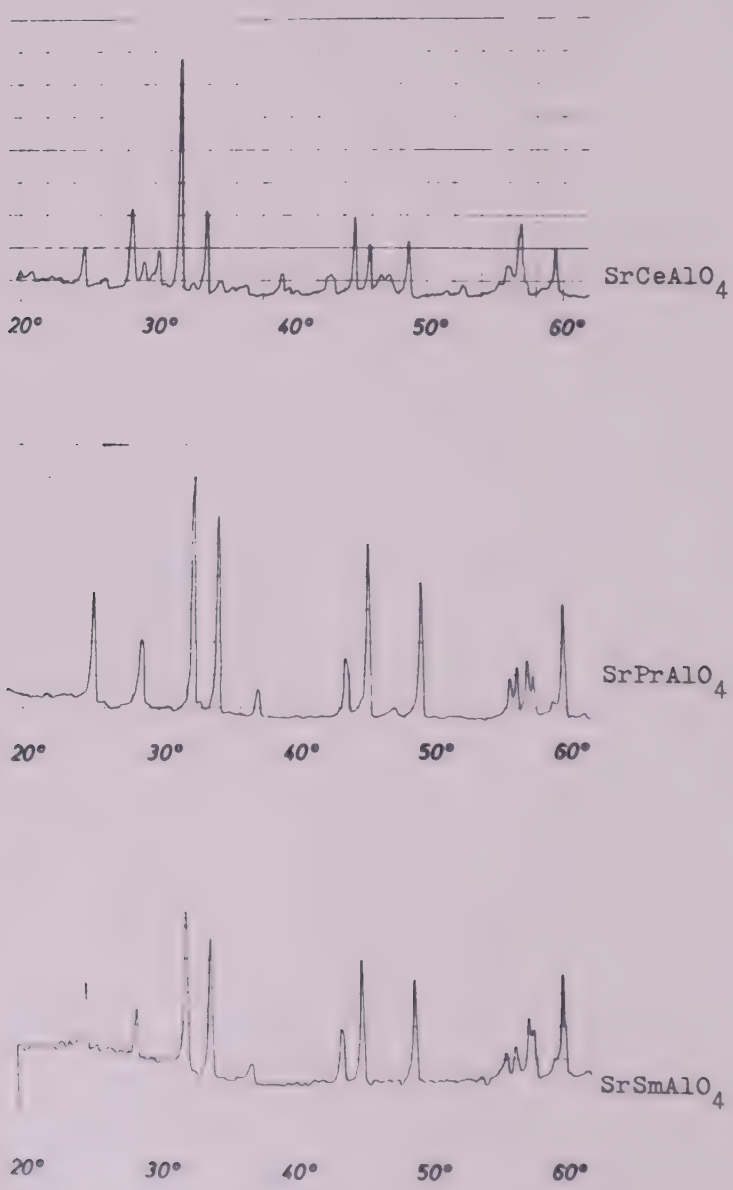
$Ga_2O_3 : La_2O_3 = 1 : 1,02$

3. Darstellung weiterer Verbindungen des Typs $SrA^{III}Al(Ga)O_4$ mit K_2NiF_4-Struktur

In diesen Versuchen konnte gezeigt werden, daß auch das La^{3+} in den Verbindungen $SrLaAlO_4$ und $SrLaGaO_4$ durch andere dreiwertige Ionen (Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+} und Sm^{3+}) ohne Änderung des Gittertyps substituiert werden konnte.

Abbildung 20

Röntgendiagramme von $SrCeAlO_4$, $SrPrAlO_4$ und $SrSmAlO_4$



Es wurden folgende Verbindungen erhalten (siehe Tabelle 3):

$Sr\ Ce\ AlO_4$	$Sr\ Pr\ GaO_4$
$Sr\ Pr\ AlO_4$	$Sr\ Nd\ GaO_4$
$Sr\ Sm\ AlO_4$	

Zur Darstellung der genannten Verbindungen wurden Mischungen aus Strontiumoxid, Seltenerdoxid (mit Ausnahme beim Cer) und Aluminium- bzw. Galliumoxid in vorgegebenen Molverhältnissen 5 x 24 Stunden im Sauerstoffstrom auf 1200 bis 1250 °C erhitzt. Bei den Verbindungen $Sr\ Pr\ AlO_4$ und $Sr\ Sm\ GaO_4$ mußte bis zum vollständigen Reaktionsablauf weitere 12 Stunden auf 1360 °C erhitzt werden.

Die Bildung der Verbindung $Sr\ Ce\ AlO_4$ erfolgte durch 24-stündiges Glühen einer Mischung aus Ce(III)-oxalat, $Al(OH)_3$ und $SrCO_3$ im berechneten Molverhältnis im Hochvakuum. Da selbst unter diesen Bedingungen Cerdioxid gebildet wird, wurde die Substanz anschließend zweimal 24 Stunden in einem gereinigten Wasserstoffstrom auf 1250 °C erhitzt. Nach dieser Operation wurden im Röntgendiagramm der erhaltenen Verbindung keine Reflexe von CeO_2 mehr festgestellt.

Wegen der Flüchtigkeit des Galliums als Ga_2O im Wasserstoffstrom ist es unter den genannten Bedingungen nicht möglich, die entsprechende Galliumverbindung $SrCeGaO_4$ zu erhalten.

Tabelle 3

Reaktionsprodukt	Farbe	Analysen							
		gefunden					berechnet		
		%Al_2O_3	%Se_2O_3	%SrO	%	Molverhältnis Al_2O_3:SE_2O_3:SrO	%Al_2O_3	%SE_2O_3	%SrO
$SrCeAlO_4$	grünlich-weiß	15,61	51,22	32,44	99,27	1 : 1,02 : 2,04	15,99	51,50	32,51
$SrPrAlO_4$	grün	15,32	51,38	32,31	99,01	1 : 1,03 : 2,07	15,95	51,62	32,43
$SrSmAlO_4$	gelb	14,98	54,21	30,76	99,95	1 : 0,96 : 2,02	14,68	55,45	29,87
		%Ga_2O_3				Molverhältnis Ga_2O_3:SE_2O_3:SrO	%Ga_2O_3		
$SrLaGaO_4$	gelblich	25,79	45,30	22,24	99,33	1 : 1,01 : 1,98	26,01	45,22	28,77
$SrPrGaO_4$	grün	25,38	45,22	28,71	99,31	1 : 1,01 : 2,06	25,87	45,52	28,61
$SrNdGaO_4$	violett	25,55	45,74	27,92	99,21	1 : 1,00 : 1,97	25,63	46,03	28,34

Es wurden folgende Verbindungen erhalten (siehe Tabelle 3):

$Sr\ Ce\ AlO_4$	$Sr\ Pr\ GaO_4$
$Sr\ Pr\ AlO_4$	$Sr\ Nd\ GaO_4$
$Sr\ Sm\ AlO_4$	

Zur Darstellung der genannten Verbindungen wurden Mischungen aus Strontiumoxid, Seltenerdoxid (mit Ausnahme beim Cer) und Aluminium- bzw. Galliumoxid in vorgegebenen Molverhältnissen 5 x 24 Stunden im Sauerstoffstrom auf 1200 bis 1250 °C erhitzt. Bei den Verbindungen $Sr\ Pr\ AlO_4$ und $Sr\ Sm\ GaO_4$ mußte bis zum vollständigen Reaktionsablauf weitere 12 Stunden auf 1360 °C erhitzt werden.

Die Bildung der Verbindung $Sr\ Ce\ AlO_4$ erfolgte durch 24-stündiges Glühen einer Mischung aus Ce(III)-oxalat, $Al(OH)_3$ und $SrCO_3$ im berechneten Molverhältnis im Hochvakuum. Da selbst unter diesen Bedingungen Cerdioxid gebildet wird, wurde die Substanz anschließend zweimal 24 Stunden in einem gereinigten Wasserstoffstrom auf 1250 °C erhitzt. Nach dieser Operation wurden im Röntgendiagramm der erhaltenen Verbindung keine Reflexe von CeO_2 mehr festgestellt.

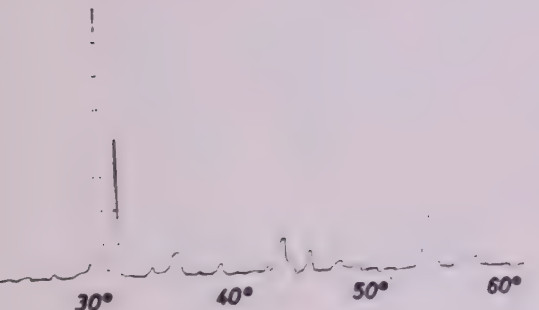
Wegen der Flüchtigkeit des Galliums als Ga_2O im Wasserstoffstrom ist es unter den genannten Bedingungen nicht möglich, die entsprechende Galliumverbindung $SrCeGaO_4$ zu erhalten.

Tabelle 3

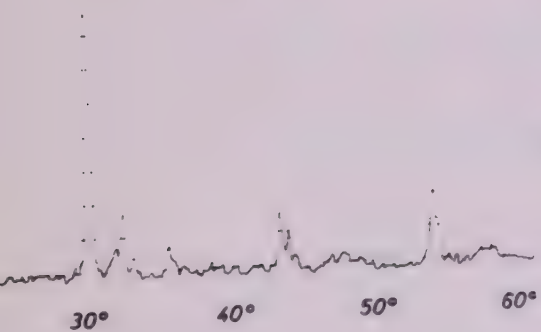
Reaktionsprodukt	Farbe	Analysen							
		gefunden					berechnet		
		%Al_2O_3	%Se_2O_3	%SrO	%	Molverhältnis Al_2O_3:SE_2O_3:SrO	%Al_2O_3	%SE_2O_3	%SrO
$SrCeAlO_4$	grünlich-weiß	15,61	51,22	32,44	99,27	1 : 1,02 : 2,04	15,99	51,50	32,51
$SrPrAlO_4$	grün	15,32	51,38	32,31	99,01	1 : 1,03 : 2,07	15,95	51,62	32,43
$SrSmAlO_4$	gelb	14,98	54,21	30,76	99,95	1 : 0,96 : 2,02	14,68	55,45	29,87
		%Ga_2O_3				Molverhältnis Ga_2O_3:SE_2O_3:SrO	%Ga_2O_3		
$SrLaGaO_4$	gelblich	25,79	45,30	22,24	99,33	1 : 1,01 : 1,98	26,01	45,22	28,77
$SrPrGaO_4$	grün	25,38	45,22	28,71	99,31	1 : 1,01 : 2,06	25,87	45,52	28,61
$SrNdGaO_4$	violett	25,55	45,74	27,92	99,21	1 : 1,00 : 1,97	25,63	46,03	28,34

Abbildung 21

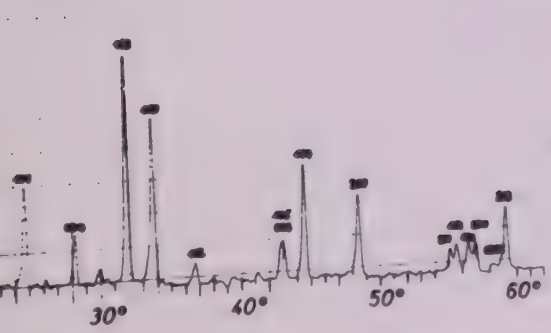
Vergleich der Röntgendiagramme von $Sr_2(Zn^{II}_{0,5}\ W^{VI}_{0,5})O_4$, $Sr_2(Co^{II}_{0,5}\ W^{VI}_{0,5})\ O_4$ und $SrLaAlO_4$.



$Sr_2(Zn^{II}_{0,5}\ W^{VI}_{0,5})\ O_4$



$Sr_2(Co^{II}_{0,5}\ W^{VI}_{0,5})\ O_4$



$SrLaAlO_4$

4. Darstellung der Verbindung $Sr_2(Co^{II}_{0,5}W^{VI}_{0,5})O_4$

In analoger Weise wie die vorhergehend beschriebene Verbindung konnte auch die Verbindung $Sr_2(Co^{II}_{0,5}W^{VI}_{0,5})O_4$ durch Reaktion von Mischungen aus $SrCO_3$, CoO und WO_3 in entsprechendem Molverhältnis bei oberhalb 1300°C dargestellt werden. Auf Grund des Röntgendiagramms wurde Isotypie mit Verbindungen des K_2NiF_4-Typs festgestellt.

Analyse:

	gefunden	berechnet für $Sr_2(Co^{II}_{0,5}W^{VI}_{0,5})O_4$
SrO	56,97 %	57,46 %
CoO	31,82 %	32,15 %
WO_3	10,07 %	10,39 %
Oxidsumme	98,86 %	

$CoO : WO_3 : SrO = 1 : 1,02 : 4,09$

5. Darstellung der Verbindung $Sr_2(Zn^{II}_{0,5}W^{VI}_{0,5})O_4$

Eine Mischung aus ZnO, WO_3 und $SrCO_3$ im Molverhältnis 1 : 1,00 : 4,06 wurde in einem Degussittiegel in einem Tiegelofen an der Luft langsam bis auf 1380 °C aufgeheizt. Hierbei kam das Gemisch zum Schmelzen. Dieses wurde anschließend zweimal 24 Stunden auf 1150 °C erhitzt. Während der Reaktion wurde die Mischung, um eine quantitative Umsetzung zu erzielen, nach kurzem Erkalten wiederholt gut durchmischt.

Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab:

	gefunden	berechnet für $Sr_2(Zn^{II}_{0,5}W^{VI}_{0,5})O_4$
SrO	56,78 %	56,95 %
ZnO	10,94 %	11,18 %
WO_3	31,83 %	31,87 %
Oxidsumme	99,55 %	

Molverhältnis ZnO : WO_3 : SrO = 1 : 1,02 : 4,14

Die grauweißen Reaktionsprodukte der Versuche unter 4. und 5. sind stabil gegen abs. Methanol.

Die Linienmuster der Röntgendiagramme dieser Verbindungen weisen eine große Ähnlichkeit mit solchen von Verbindungen mit K_2NiF_4-Struktur auf; mit diesen Verbindungen sind sie erwartungsgemäß isotyp (Abbildung 21).

IX. Untersuchungen in den Systemen SrO(BaO, CaO)-La_2O_3-Ga_2O_3(Al_2O_3)

1. Problemstellung

Bekanntlich reagieren die Dioxide der vierten Hauptgruppe mit den stark basischen Erdalkalioxiden unter Bildung von Verbindungen des Typs $Me^{II}\,Me^{IV}\,O_3$. Diese Verbindungen besitzen fast immer dann Perowskitstruktur, wenn der Toleranzfaktor t in der aus einfachen geometrischen Überlegungen abgeleiteten Beziehung, $(r_A + r_X) = t\sqrt{2}\,(r_B + r_X)$ etwa den Wert 0,8 bis 1,0 hat.

R. SCHOLDER und Mitarbeiter[30], denen die Darstellung vieler solcher Verbindungen dieses Typs gelang, konnten zeigen, daß diese Verbindungen mit zusätzlichem Erdalkalioxid unter Ausbildung anderer Strukturen zu reagieren vermögen.

Oxide der dritten Hauptgruppe dagegen können aus formalen Gründen nur mit stark basischen dreiwertigen Metalloxiden Verbindungen des Perowskittyps bilden. In den bekannten Verbindungen $LaAlO_3$ und $LaGaO_3$ besitzen wir Beispiele für kubisch kristallisierende Perowskite.

Es ist zu erwarten, daß auch diese Perowskite mit Erdalkalioxiden reagieren würden.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungsreihe war es durch Festkörperreaktion solche höherbasischen Reaktionsprodukte darzustellen und einen strukturellen Zusammenhang mit den Verbindungen mit vierwertigen Metalloxiden zu ziehen.

2. Literaturübersicht

1957 beschrieben S.N. RUDDLESDEN und P. POPPER[26] erstmals die Verbindung $SrLaAlO_4$ als Reaktionsprodukt von SrO mit $LaAlO_3$ und ordneten sie der K_2NiF_4-Struktur (Gitterkonstanten a = 3,75; c = 12,5 Å) zu.

Bei der Nacharbeitung von $SrLaAlO_4$ fanden H. SCHWARZ und L. LETZELTER[29] etwas abweichende Werte für die Konstanten (a = 3,76; c = 12,69 Å) und konnten darüberhinaus als weitere Verbindung das Sr_2LaAlO_5 darstellen.

3. System BaO - La_2O_3 - Al_2O_3 (Ga_2O_3)

a) Darstellung der Verbindungen $BaLaAlO_4$ und $BaLaGaO_4$.

In einem Degussitschiffchen wurden Mischungen aus $Ba(NO_3)_2$, La_2O_3 und Al_2O_3 (bzw. Ga_2O_3) (Molverhältnis 2 : 1,0 : 1,0) im Stickstoffstrom zweimal 8 Stunden auf 1360 °C (bzw. 1320 °C bei $BaLaGaO_4$) erhitzt und anschließend durch schnelles Herausholen aus dem Ofen an der Luft abgeschreckt.

Umsetzungen bei tieferen Temperaturen führten nach Ausweis der Röntgendiagramme nur zur Bildung von $LaAlO_3$ und $LaGaO_3$ mit Perowskitstruktur.

Analysen:

		gefunden	berechnet für $BaLaAlO_4$
$BaLaAlO_4$	Al_2O_3	13,57 %	13,88 %
	La_2O_3	44,02 %	44,36 %
	BaO	41,80 %	41,76 %
	Oxidsumme	99,39 %	

$Al_2O_3 : La_2O_3 : BaO = 1 : 1,01 : 2,05$

Ba_2LaGaO_5	gefunden	berechnet für Ba_2LaGaO_5
Ga_2O_3	16,55 %	16,64 %
La_2O_3	28,90 %	28,92 %
BaO	54,31 %	54,44 %
Oxidsumme	99,76 %	

Molverhältnis:

$$Ga_2O_3 : La_2O_3 : BaO = 1 : 1,01 : 4,01$$

d) Röntgendiagramme

Die Diagramme beider Verbindungen stimmen gut miteinander überein. Erwartungsgemäß sind die Reflexe in dem der Galliumverbindung gegenüber der Aluminiumverbindung entsprechend der größeren Gitterkonstanten beim größeren Ga^{3+}-Ion in Richtung kleinerer ϑ-Werte verschoben.

Auf Grund der Röntgendiagramme kann auf Isotypie der bisher unbekannten Verbindungen eines wiederum neuartigen Typs $Ba_2LaX^{3+}O_5$ mit Ba_3TiO_5[32] geschlossen werden.

e) Umsetzung von $LaAlO_3$ mit BaO 1 : 4,0

Das Reaktionsgemisch wurde zweimal 8 Stunden auf 1350 °C erhitzt. Im Röntgendiagramm wurden keine Anzeichen für die Existenz einer noch basenreicheren Verbindung gefunden; es lagen nur die Linien des Ba_2LaAlO_5 neben denen von nicht umgesetztem BaO vor.

Aus einem solchen Reaktionsprodukt konnte das freie BaO durch Schütteln mit absolutem Methanol entfernt werden. Auf diese Weise ist es möglich, leicht die reine Verbindung Ba_2LaAlO_5 zu erhalten.

4. System SrO - La_2O_3 - Ga_2O_3

a) Darstellung der Verbindung Sr_2LaGaO_5

Diese Verbindung wurde durch zweimal 24stündiges Glühen

eines Gemisches von $LaGaO_3$ und SrO (Molverhältnis 1:2,5) in einem Tiegel aus Degussit bei 1260 °C im Stickstoffstrom erhalten. Das überschüssige, nichtumgesetzte SrO wurde durch 6-stündiges Schütteln mit absolutem Methanol herausgelöst. Durch Titration mit 0,1n HCl wurden von den 10,05 % überschüssigem SrO 9,89 % in der methanolischen Lösung gefunden. Hierdurch wurde gleichzeitig die Beständigkeit der Verbindung gegenüber absolutem Methanol bewiesen.

Diese Verbindung konnte in einem zweiten Versuch auch in einfacher Weise durch Erhitzen eines Gemisches aus Ga_2O_3, La_2O_3 und $SrCO_3$ (1 : 1,0 : 4,0) unter den obengenannten Bedingungen dargestellt werden.

Analyse:

	gefunden	berechnet für Sr_2LaGaO_5
Ga_2O_3	19,91 %	
La_2O_3	34,88 %	
SrO	44,35 %	
Oxidsumme	99,14 %	

$$Ga_2O_3 : La_2O_3 : SrO = 1 : 1,01 : 4,02$$

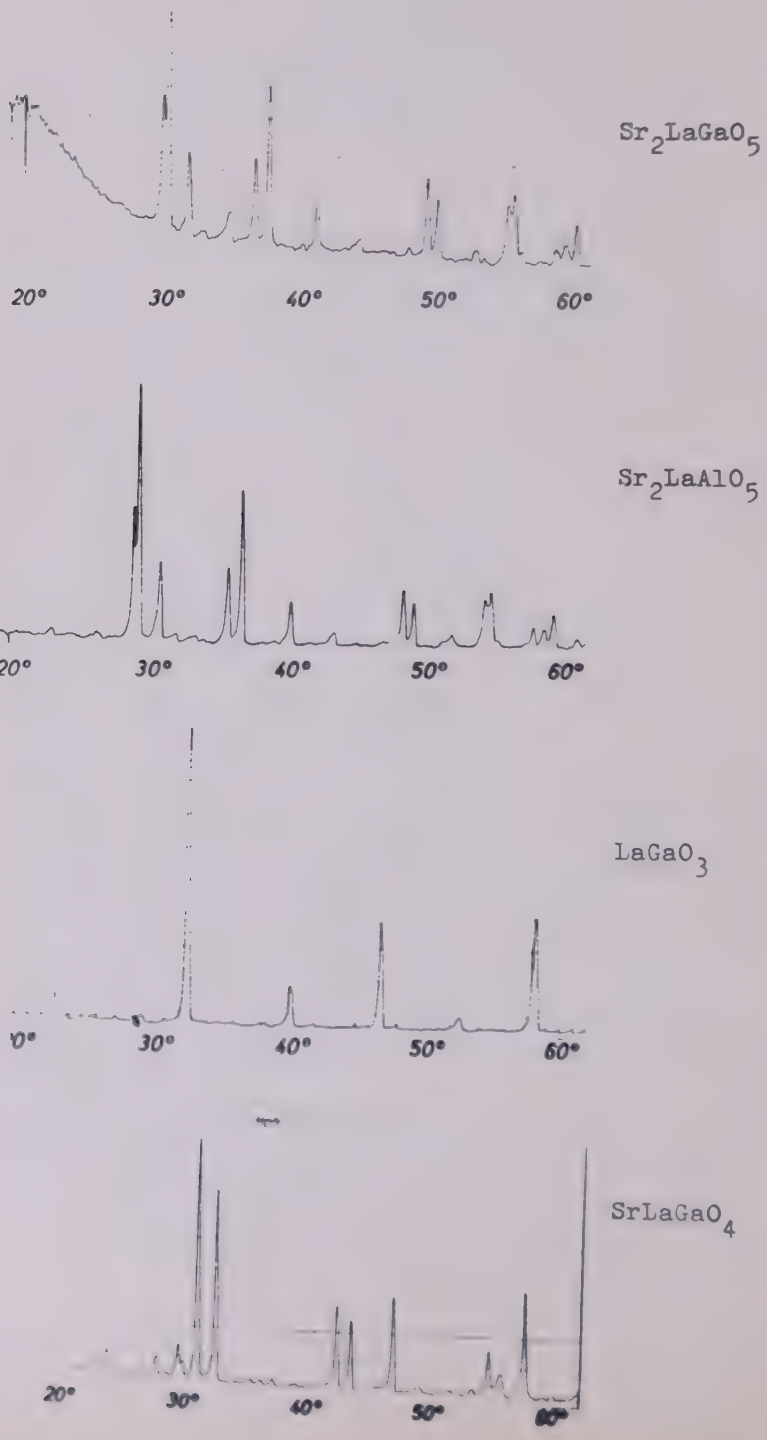
b) Röntgendiagramm

In dem System SrO - La_2O_3 - Ga_2O_3 konnten die Verbindungen $SrLaGaO_4$ sowie Sr_2LaGaO_5 nachgewiesen werden. Die Verbindung $SrLaGaO_4$ wurde schon im vorhergehenden Kapitel beschrieben. Auf Grund der Röntgenaufnahme von $SrLaGaO_4$ wurde Isotypie mit der zum Perowskittyp gehörenden Verbindung $SrLaAlO_4$ festgestellt.

Die höherbasische Verbindung Sr_2LaGaO_5 ergibt ein völlig anderes charakteristisches Diagramm. Dieses zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Röntgenaufnahme von Ba_3TiO_5, dessen Struktur jedoch unbekannt ist.

Abbildung 23

Vergleich der Röntgendiagramme von Sr_2LaGaO_5, Sr_2LaAlO_5, $LaGaO_3$ und $SrLaGaO_4$.



Fernerhin konnte auch Isotypie der von H. SCHWARZ und L. LETZELTER erstmals dargestellten Verbindung Sr_2LaAlO_5, deren Diagramm mit dem von Sr_2LaGaO_5 übereinstimmt, mit Ba_3TiO_5 festgestellt werden.

Bei der Verfolgung des Reaktionsablaufs bei der Darstellung von $SrLaGaO_4$ aus SrO und $LaGaO_3$ konnte die von H. SCHWARZ und L. LETZELTER gemachte Beobachtung, wonach sich bei der Darstellung von $SrLaAlO_4$ aus SrO und $LaAlO_3$ zunächst Sr_2LaAlO_5 bildet, welches erst nach längeren Reaktionszeiten mit dem überschüssigen $LaAlO_3$ unter Bildung von $SrLaAlO_4$ reagiert, auch für das System $SrO - La_2O_3 - Ga_2O_3$ festgestellt werden.

Die leichte Bildung der dem Ba_3TiO_5 isotypen Verbindungen Sr_2LaGaO_5 und Sr_2LaAlO_5 ist insofern besonders bemerkenswert, als nach Untersuchungen von R. SCHOLDER und Mitarbeitern bisher nur im Falle des Sr_3SiO_5[33)] eine dem Ba_3TiO_5 isotype Verbindung mit Strontium dargestellt werden konnte.

c) System $CaO - La_2O_3 - Al_2O_3$
Darstellung der Verbindung Ca_2LaAlO_5

Diese Verbindung konnte durch zweimal 8-stündiges Erhitzen einer Mischung von Al_2O_3, La_2O_3 und $CaCO_3$ im Molverhältnis 1 : 1,01 : 4,04 auf 1150 °C in einem Degussittiegel im Tiegelofen an der Luft dargestellt werden.

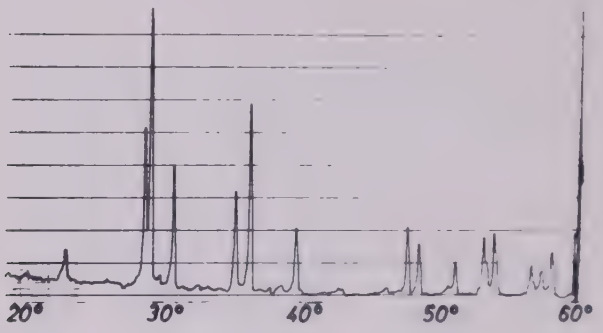
Analyse:

	gefunden	berechnet für Ca_2LaAlO_5
Al_2O_3	15,40 %	15,63 %
La_2O_3	49,58	49,97 %
CaO	33,95 %	34,40 %
Oxidsumme	98,93 %	

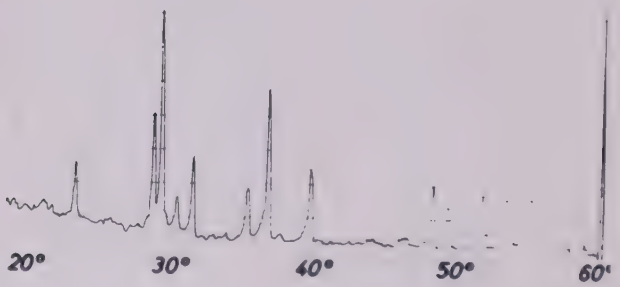
$Al_2O_3 : La_2O_3 : CaO = 1 : 1,00 : 4,01$

Abbildung 24

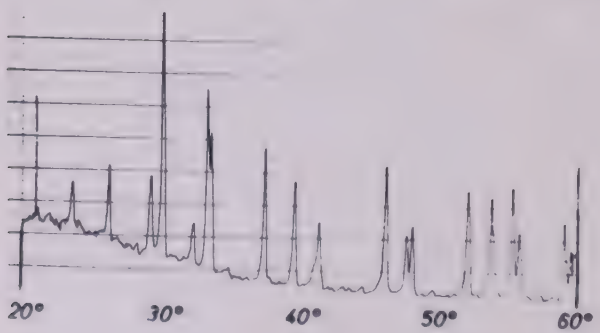
Vergleich der Röntgendiagramme von Ba_2LaGaO_5, Ba_2LaAlO_5, Ca_2LaAlO_5 und Ba_3TiO_5.



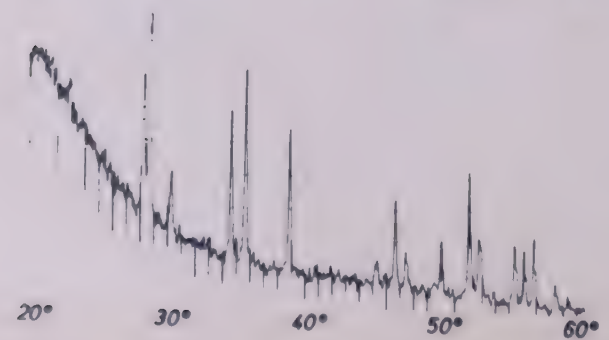
Ba_2LaGaO_5



Ba_2LaAlO_5



Ca_2LaAlO_5



Ba_3TiO_5

Das grauweiße Reaktionsprodukt wird beim Liegen an der Luft nicht verändert. Auch absolutes Methanol greift diese Substanz nicht an.

Auf Grund der Röntgenaufnahme kann auch bei dieser Verbindung Isotypie mit der Verbindung Ba_3TiO_5 festgestellt werden.

Tabelle 4

Übersicht des strukturellen Zusammenhangs von Verbindungen der Systeme SrO(BaO, CaO) - La_2O_3 - Al_2O_3(Ga_2O_3) mit isotypen Erdalkalititanaten.

Struktur	Erdalkalititanate	Reaktionsprodukte bei Substitution von Sr(BaCa)Ti durch LaAl(Ga)
Perowskit	$CaTiO_3$ $SrTiO_3$ $BaTiO_3$	$LaAlO_3$ $LaGaO_3$
K_2NiF_4	Sr_2TiO_4	$SrLaAlO_4$ $SrLaGaO_4$
β-K_2SO_4 [34]	Ba_2TiO_4	$BaLaAlO_4$ $BaLaGaO_4$
Struktur der isotypen Verbindungen unbekannt	Ba_3TiO_5	Ca_2LaAlO_5 Sr_2LaAlO_5 Ba_2LaAlO_5 Sr_2LaGaO_5 Ba_2LaGaO_5

C. Analytischer Teil

Bestimmung von Gallium

Gallium wurde nach W. GEILMANN und F.W. WRIGGE[35] aus schwach saurer, neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung durch Zugabe einer 3%igen Lösung von Oxychinolin in Ammoniumacetat bei 70 bis 80 °C als Galliumoxinat gefällt. Die Fällung blieb noch 1/2 bis 1 Stunde unter häufigem Umrühren auf dem heißen Wasserbade stehen und wurde nach dem Erkalten und weiterem 1- bis 2-stündigem Stehen in der Kälte durch einen G4-Glasfiltertiegel filtriert, zuerst mit 20 ml warmem, dann mit kaltem Wasser gewaschen und bei 110 bis 150 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Trennung und Bestimmung von Ga/Na, K, Rb, Cs

Die alkalihaltigen Substanzen wurden in Wasser gelöst und hierin das Gallium als Galliumoxidhydrat durch Einleiten eines langsamen CO_2-Stroms ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Das als Karbonat vorliegende Alkali wurde im Filtrat, das mit dem Waschwasser vereinigt wurde, mit einer 0,1n HCl-Lösung unter Verwendung eines Mischindikators nach Kolthoff titrimetrisch bestimmt.

Bestimmung von H_2O und CO_2

Die zu untersuchende Substanz wurde mit der fünffachen Menge von durch Schmelzen entwässertem Kaliumbichromat gut vermischt und in einem ausgeglühten Porzellanschiffchen wie bei der organischen Elementaranalyse in einem scharf getrockneten Stickstoffstrom auf 600 bis 700 °C erhitzt. Das hierbei in Freiheit gesetzte Wasser wurde von Magnesiumperchlorat, das CO_2 von Natronasbest aufgenommen und durch Wägung bestimmt.

Trennung und Bestimmung von Ga/Sr, Ba

Die Einwaage wurde in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung wurden das Barium als Bariumsulfat, das Strontium unter Zusatz von Alkohol als Strontiumsulfat gefällt und als solche zur Auswaage gebracht.

Im Filtrat wurde nach der oben beschriebenen Methode das Gallium als Oxinat gefällt. Zur Entfernung des Alkohols aus dem Filtrat des Strontiumsulfatniederschlags mußte dieses weitgehendst eingedampft werden.

Trennung und Bestimmung von Ga/Sr/La, Pr, Nd

Aus einer salzsauren Lösung wurden Barium als $BaSO_4$ und Strontium unter Zusatz von Alkohol als $SrSO_4$ gefällt und als solche ausgewogen.

Das Filtrat wurde nun weitgehenst eingedampft und durch Zugabe von Salzsäure auf eine Acidität von etwa 5,5n-HCl gebracht. Diese Lösung wurde dann zur Extraktion des Galliums 5 mal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt.

Aus der organischen Phase wurde nun der Äther verdampft und der Rückstand, der das gesamte Gallium enthielt mit wenig Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen. Die Bestimmung des Galliums erfolgte durch Fällung als Oxinat.

Aus der wäßrigen Phase konnten schließlich Lanthan, Praxodym und Neodym als schwer lösliche Oxychinolinate quantitativ gefällt und bestimmt werden.

Trennung und Bestimmung von Al/Ba, Sr/La, Ce, Pr, Sm

In den salzsauren Lösungen wurden Barium und Strontium in bekannter Weise als schwerlösliche Sulfate ausgefällt und quantitativ bestimmt.

Zur Abtrennung der Elemente der seltenen Erden von Aluminium wurden diese durch Fällung mit Oxalsäure in schwach saurer Lösung in schwerlösliche Salze übergeführt.

Nach dem Filtrieren, schwachem Glühen und Lösen in verdünnter Salzsäure wurden diese Elemente ebenso wie das Aluminium durch Fällung als schwerlösliche Oxychinolate quantitativ bestimmt.

Trennung und Bestimmung von Zn, Co/Sr/W

Zunächst erfolgte die Abscheidung des Wolframs als gelbe Wolframsäure und Bestimmung als WO_3. Im Filtrat konnte dann anschließend das Strontium in bekannter Weise als Sulfat abgetrennt und bestimmt werden.

Schließlich konnten Zn und Co im Filtrat des $SrSO_4$-Niederschlags als Pyrophosphat bzw. Co als Pyridinrhodanid quantiativ bestimmt werden.

D. Zusammenfassung

1) Durch Bodenkörperumwandlung von $RbGaO_2$ in konzentrierter RbOH-Lösung sowie durch Kristallisation aus einer Lösung von Ga_2O_3 . aq in konzentrierter RbOH-Lösung wurde ein hydratisiertes Rubidiumgallat $RbGaO_2$. 1,5 H_2O erhalten.

Beim thermogravimetrischen Hydratabbau der Verbindung treten die den Rubidiumaluminaten analogen Rubidiumgallate mit den Formeln $RbGaO_2$. 0,68 H_2O und $RbGaO_2$. 0,5 H_2O als definierte Zwischenstufen auf. Als Endprodukt der Entwasserung erhält man schließlich das bisher ebenfalls unbekannte $RbGaO_2$. Sämtliche aufgefundenen Rubidiumgallate sind isotyp mit den entsprechenden Rubidiumaluminaten.

2) Durch Reaktion von Rb_2CO_3 bzw. Cs_2CO_3 mit Ga_2O_3 bei höherer Temperatur wurden die bisher nicht beschriebenen Verbindungen $RbGaO_2$ und $CsGaO_2$ dargestellt. Röntgenographisch konnte Isotypie dieser Verbindungen mit den analogen Aluminaten festgestellt werden.

3) Die Darstellung eines hydratisierten Kaliumgallats erfolgte durch Bodenkörperumwandlung aus $KGaO_2$ in konzentrierten KOH-Lösungen sowie durch Kristallisation aus gesättigten wäßrigen Lösungen von KOH und Ga_2O_3 . aq. Im Gegensatz zu B.N. IWANOW - EMIN und J.I. RABOWIK [10], die 1947 dieses hydratisierte Kaliumgallat erhalten hatten und es als Hydroxosalz

$$K\left[Ga(OH)_4\right] \quad = \quad KGaO_2 \cdot 2\ H_2O$$

formulierten, wurde für diese Verbindung eine Zusammensetzung ermittelt, die der Formel

$$KGaO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$$

entspricht.

Bei der thermischen Entwässerung entsteht das auch durch Festkörperreaktion aus K_2CO_3 und Ga_2O_3 dargestellte $KGaO_2$. Als Zwischenstufe läßt sich $KGaO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ nachweisen.

Sowohl das hydratisierte als auch das wasserfreie Monokaliumgallat sind isotyp mit den analogen Kaliumaluminaten.

4) Im System $Na_2O - Ga_2O_3 - H_2O$ wurde die bisher unbekannte Verbindung $5\ Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 18\ H_2O$ durch Bodenkörperumwandlung von $NaGaO_2$ in konzentrierter Natronlauge, sowie aus konzentrierten Natriumgallatlösungen durch Kristallisation in Form gutausgebildeter Prismen erhalten.

Die Verbindung ist isotyp mit dem Pentanatriumchromat(III) $5{,}11\ Na_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 15{,}83\ H_2O$ sowie mit dem Tetranatriumaluminat $4{,}65\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 14{,}05\ H_2O$.

5) Nach den Angaben von B.N. IWANOW - EMIN und J.I. RABOWIK wurde das von den Autoren als $Na\left[Ca(OH)_4\right]$ formulierte Reaktionsprodukt isoliert; es entsprach angenähert in seiner Zusammensetzung der angegebenen Formel, war jedoch röntgenamorph. Es konnte auch nicht durch eine differenzierte Dehydratation als individuelle chemische Verbindung charakterisiert werden.

6) Im System $BaO - Ga_2O_3$ konnten die Verbindungen $3BaO \cdot Ga_2O_3$ und $4BaO \cdot Ga_2O_3$ erstmalig dargestellt werden. $4BaO \cdot Ga_2O_3$ wurde als basenreichste Grenzverbindung dieses Systems erkannt. Beide Verbindungen sowie die schon früher beschriebene Verbindung $BaO \cdot Ga_2O_3$ sind isotyp mit den analogen Verbindungen des Systems $BaO - Al_2O_3$ von gleichem Formeltyp.

7) Im System $SrO - Ga_2O_3$ wurden die Verbindungen $3SrO \cdot Ga_2O_3$ und $4SrO \cdot Ga_2O_3$ zum ersten Mal dargestellt, während

die Existenz der bereits beschriebenen Verbindung SrO . Ga_2O_3 bestätigt werden konnte. 4 SrO . Ga_2O_3 ist die basenreichste Verbindung dieses Systems.

Die Verbindung 3 SrO . Ga_2O_3 existiert in einer Tieftemperaturmodifikation, die bis zu einer Temperatur von über 1300 °C stabil ist und einer bei Zimmertemperatur metastabilen Hochtemperaturmodifikation mit einem Existenzbereich von über 1300 °C bis zum Schmelzpunkt. Die bei tieferen Temperaturen erhältliche Modifikation wurde als α-3 SrO . Ga_2O_3, die Hochtemperaturmodifikation als β- 3 SrO . Ga_2O_3 bezeichnet.

Auf Grund der analogen Röntgendiagramme wurde Isotypie von SrO . Ga_2O_3 mit SrO . Al_2O_3 festgestellt. Die Röntgendiagramme von α-3 SrO . Ga_2O_3 und 4 SrO . Ga_2O_3 sind identisch. Die Phase der Zusammensetzung 3 SrO - 4 SrO . Ga_2O_3 hat ein Gitter, das mit der Tieftemperaturmodifikation von 4 SrO . Al_2O_3 isotyp ist, während bei 3 SrO . Al_2O_3 nur Isotypie mit der Hochtemperaturmodifikation β- 3 SrO . Ga_2O_3 festgestellt wurde.

8) Durch Reaktion der entsprechenden Oxide bei höheren Temperaturen wurden folgende Verbindungen erstmalig dargestellt:
$SrInAlO_4$, $SrInGaO_4$, $SrGaAlO_4$, $SrInFeO_4$ und $SrGaFeO_4$.
Alle diese Verbindungen besitzen die mit $SrInAlO_4$ K_2NiF_4 - Struktur.

9) Es konnten erstmals die Verbindungen
$Sr_2(Zn^{II}_{0,5}W^{VI}_{0,5})O_4$ und $Sr_2(Co^{II}_{0,5}W^{VI}_{0,5})O_4$
mit der bisher unbekannten Formel $Sr_2(M^{II}_{0,5}M^{VI}_{0,5})O_4$ dargestellt werden. Diese Verbindungen sind isotyp mit Verbindungen der K_2NiF_4 - Struktur.

10) Im System BaO - La_2O_3 - Al_2O_3 konnten die Verbindungen $BaLaAlO_4$ und Ba_2LaAlO_5 erstmals dargestellt werden. Auf Grund der analogen Röntgenbilder besteht Isotypie einerseits zwischen $BaLaAlO_4$ und Ba_2TiO_4 und andererseits zwischen Ba_2LaAlO_5 und $Ba_3Ti_2O_5$.

Die Verbindung Ba_2LaAlO_5 ist die an BaO basenreichste Verbindung dieses Systems.

11) Im System BaO - La_2O_3 - Ga_2O_3 konnten ebenfalls die den analogen Verbindungen von Aluminium isotypen Verbindungen $BaLaGaO_4$ und Ba_2LaGaO_5 erstmals dargestellt werden.

12) Im System SrO - La_2O_3 - Ga_2O_3 wurde die Existenz der bisher unbekannten Verbindungen $SrLaGaO_4$ und Sr_2LaGaO_5 bewiesen. Während Sr_2LaGaO_5 mit $Ba_3Ti_2O_5$ isotyp ist, besitzt $SrLaGaO_4$ K_2NiF_4-Struktur.

13) Im System CaO - La_2O_3 - Al_2O_3 konnte einzig die bisher nicht beschriebene Verbindung Ca_2LaAlO_5 nachgewiesen werden. Röntgenographisch wurde ebenfalls Isotypie dieser Verbindung mit $Ba_3Ti_2O_5$ festgestellt.

E. Literaturverzeichnis

1) R. SCHOLDER und C. KELLER, unveröffentlicht

2) Th. MOELLER und G.L. KING, J. Amer. chem. Soc., 75, 6060 (1953)

3) R. HOPPE und B. SCHEPERS, Angew. Chem., 457 (1959)

4) A. RUGGIERO und R. FERRO, Ref. C. 7864 (1955)

5) H. HAHN und U. THEUME, Naturwissensch., 44, 33 (1957)

6) R. SCHOLDER und M. MANNSMANN, Z. Naturforsch., 15b, 681 (1960)
Angew.Chem., 74,257(1962)
M.Mansmann, Diss. Karlsruhe 1961

7) L.M. FOSTER und H.C. STUMPF, J.Amer.chem.Soc., 73, 1950 (951)

8) R. SCHOLDER, Z.angew.Ch., 16, 471 (1954)

9) R. SCHOLDER, Z.angew.Ch., 19, 583 (1958)

10) B.N. IWANOW-EMIN und J.I. RABOWIK, Z.d.allg.Chem. (U.d.S.S.R.), 17, 1060 (1947)

11) G. JANDER und H. PLUSKAL, Z.anorg.allg.Chem., 291, 67 (1957)

12) H. BRINZINGER und J. WALLACH, Angew.Chem., 47, 61 (1934)

13) R. ROY, V.G. HILL und E.F. OSBORN, J.Amer.Chem.Soc., 74, 719 (1952)

14) F.A.H. SCHREINEMAKERS, Chem.Weckbl. 3,160 (1906)

15) R. SCHOLDER und F. KÄMPF, F. Kämpf, Diss. Karlsruhe 1961

16) R. SCHOLDER und W. LIEBER, W. Lieber, Diss., Karlsruhe 1955

17) R. SCHOLDER und R. PÄTSCH, Z.anorg.allg.Chem. 220, 411 (1934)

18) R. SCHOLDER und G. SPIELBERGER, G. Spielberger, Diss., Karlsruhe 1961

19) F. MASSAZZA, Chim.e.Ind.(Milano), 41, 108 (1959)

20) D. BALZ und K. PLIETH, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges. phys.Chem., 59, 545 (1955)
D. Balz, Diss.,Karlsruhe

21) M.C. POULENC, C.r. 114, 746 (1892)

22) H. REMY und W. SEEMANN, Rec.Trav.Chim.Phys. Bas.. 59, 516 (1940)
H. REMY und F. HANSEN, Z.anorg.allg.Chem., 288. 277 (1956)

23) O. SCHMITZ-DUMONT, Z.anorg.allg.Chem., 267, [illegible]. SCHLEIFELD, 120 (1956)

24) B. BREHLER und W.F. WINKLER, Heidelb. Beitr. Mineral. Petrogr., 4, 6 (1954)

25) R. SCHOLDER, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges. 56, 879 (1952)
R. SCHOLDER, Angew.Chem. 66, 46 (1954)
R. SCHOLDER und B. TRIEBSHORN, B. Triebshorn, Diss. Karlsruhe 1957
R. SCHOLDER und D. RADE, D. Rade, Diss. Karlsruhe 1958

26) S.N. RUDDLESDEN und P. POPPER, Acta cryst. 10, 538 (1957)

27) H. BINDER, Diplomarbeit Karlsruhe 1956
G. WAGNER und H. BINDER, Z.anorg.allg.Chem., 297, 328 (1958)
G. WAGNER und H. BINDER, Z.anorg.allg.Chem. 298, 12 (1959)

28) A. RABENAU und P. ECKERLIN, Acta cryst. II, 304 (1958)
A. RABENAU und P. ECKERLIN, Z.anorg.allg.Chem., 303, 103 (1960)

29) H. SCHWARZ und L. LETZELTER, unveröffentlicht
L. LETZELTER, Diplomarbeit, Karlsruhe 1960

30) R. SCHOLDER, Angew.Chem., 583 (1958)

31) R. SCHOLDER und W. KUCH, W. Kuch, Diplomarbeit, Karlsruhe, 1961

32) R. SCHOLDER und W. KUCH, W. Kuch, Diplomarbeit, Karlsruhe, 1961

33) H. SCHWARZ, unveröffentlicht

34) J.A. BLAND, Acta cryst. 14, 875 (1961)

35) W. GEILMANN und WRIGGE, Z.anorg.Chem., 212, 32 (1933)

21589

Lebenslauf

Am 18. August 1931 wurde ich als Sohn des Hüttenbeamten Walter Gotsmann und seiner Ehefrau Gertrud geb. Hmielorz in Eichenau in Oberschlesien geboren.

Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule in Eichenau und von 1942 bis 1944 die Hauptschule in Laurahütte in Oberschlesien.

Von 1946 bis 1952 war ich Schüler der Oberrealschule in Amberg. Im Juli 1952 legte ich an dieser Anstalt die Reifeprüfung ab.

Mein Chemiestudium begann ich im Wintersemester 1952/53 an der Theologisch-Philosophischen Hochschule in Regensburg und setzte es im Sommersemester 1953 an der Technischen Hochschule in Karlsruhe fort. Hier legte ich im Juni 1956 die Diplomvorprüfung und im November 1958 die Diplomhauptprüfung ab.

Von November 1958 bis Oktober 1959 fertigte ich die Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. E. Vogel und von Oktober 1959 bis November 1961 die Promotionsarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Scholder an.